

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/085387 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 11/06, C07D 239/26, 401/14, 403/10, H05B 33/14 (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003783 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 4 日 (04.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-064004 2004 年 3 月 8 日 (08.03.2004) JP (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 潔 (IKEDA, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 富田 誠司 (TOMITA, Seiji) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 荒金 崇士 (ARAKANE, Takashi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 伊藤 光則 (ITO, Mitsunori) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE UTILIZING THE SAME

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: A material for organic electroluminescence (EL) device, comprising a compound of specified structure having a nitrogenous ring. Further, there is provided an organic EL device comprising a negative electrode and a positive electrode and, interposed therebetween, one or two or more organic thin-film layers including at least a light emitting layer, wherein at least one of the organic thin-film layers contains the above material for organic EL device. Thus, there become available a material for organic EL device capable of realizing high luminous efficiency and thermostability and prolonged service life and further an organic EL device utilizing the material.

(57) 要約: 含窒素環を有する特定構造の化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子用材料、並びに、陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機 EL 素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が前記有機 EL 素子用材料を含有する有機 EL 素子であり、発光効率及び耐熱性が高く、寿命が長い有機 EL 素子用材料及びそれを利用した有機 EL 素子を提供する。

WO 2005/085387 A1

## 明 細 書

### 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子

#### 技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、発光効率及び耐熱性が高く、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

#### 背景技術

[0002] 従来、電極間に有機発光層を挟持した有機EL素子が、以下に示す理由等から鋭意研究開発されている。

- (1) 完全固体素子であるため、取り扱いや製造が容易である。
- (2) 自己発光が可能であるため、発光部材を必要としない。
- (3) 視認性に優れているため、ディスプレイに好適である。
- (4) フルカラー化が容易である。

このような有機EL素子の発光機構としては、一般的には、有機発光媒体において、一重項励起状態(S1状態と称する場合がある。)にある蛍光分子が、基底状態に放射遷移する際に生じるエネルギー変換である蛍光発光現象(ルミネッセンス現象)を利用するものである。また、有機発光媒体において、三重項励起状態(T1状態と称する場合がある。)にある蛍光分子も想定されるが、基底状態への放射遷移が、禁制遷移となるため、かかる蛍光分子は非放射性遷移により、三重項励起状態から、徐々に他の状態に遷移することになる。その結果、蛍光発光を生じる代わりに、熱エネルギーが放出されることになる。

ここで、一重項及び三重項とは、蛍光分子の全スピン角運動量と全軌道角運動量との組み合わせ数によって決まるエネルギーの多重性を意味する。すなわち、一重項励起状態とは、不対電子がない基底状態から、電子のスピン状態を変えないまま、1個の電子をより高いエネルギー準位へと遷移させた場合のエネルギー状態と定義

される。また、三重項励起状態とは、電子のスピン状態を逆向きにした状態で、1個の電子をより高いエネルギー準位へと遷移させた場合のエネルギー状態と定義される。もちろん、このように定義される三重項励起状態からの発光を、極めて低い温度、例えば、液体窒素の液化温度(マイナス196℃)とすれば観察することができるが、実用的な温度条件ではなく、しかも、わずかな発光量に過ぎなかった。

ところで、従来の有機EL素子における発光の全効率 $\phi_{el}$ は、注入された電荷キャリア(電子及び正孔)の再結合効率 $\phi_{rec}$ 、及び生成した励起子が放射遷移を起こす確率 $\phi_{rad}$ に関係しており、したがって、有機EL素子における発光の全効率 $\phi_{el}$ は、下記式で表されることになる。

$$\phi_{el} = \phi_{rec} \times 0.25 \phi_{rad}$$

[0003] ここで、式中の $\phi_{rad}$ における係数0.25は、一重項励起子の生成確率を1/4と考慮したものである。したがって、再結合及び励起子の放射減衰が、確率係数1で起こるとしても、有機EL素子の発光効率の理論的上限は25%となる。このように、従来の有機EL素子においては、三重項励起子を実質的に利用することができず、一重項励起子のみが放射遷移を生じさせていたため、発光効率の上限値が低いという問題があった。そこで、室温条件であっても、有機発光材料(ホスト材料)の三重項励起子(三重項励起状態)を利用して、生成した三重項励起子からりん光性ドーパントにエネルギーを移動させることにより、蛍光発光現象を生じさせることが試みられている(例えば、非特許文献1参照)。より具体的には、4,4'-N,N'-ジカルバゾリルビフェニルと、りん光性ドーパントとしてのIr錯体とから構成した有機発光層を含む有機EL素子を構成することにより、蛍光発光現象を生じることが報告されている。

しかしながら、上記非特許文献1に記載された有機EL素子の半減寿命は、150時間未満であり、有機EL素子としての実用性には不十分であった。その解決策として、ガラス転移温度が110℃以上のカルバゾール誘導体をホスト材料として用いることが提案されているが(例えば、特許文献1参照)、その実施例を見ても半減寿命はまだまだ短く、耐熱性も85℃保存で200時間を達成しているにすぎず、実用に供する性能を達成しているとはいえなかった。

[0004] 特許文献1: 国際公開WO01/072927号公報

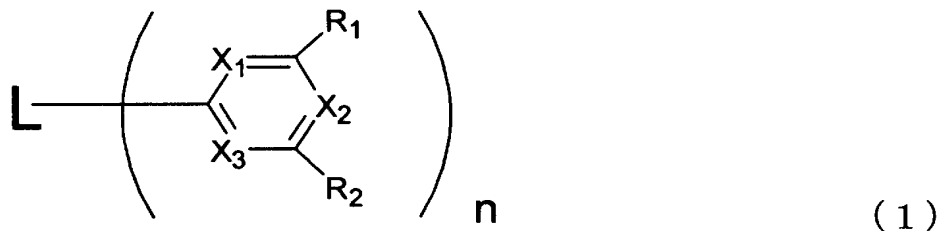
非特許文献1:Jpn. J. Appl. Phys. , 38(1999)L1502

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、発光効率及び耐熱性が高く、寿命が長い有機EL素子用材料及びそれを利用した有機EL素子を提供することを目的とする。
- [0006] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(1)で表される特定構造の化合物を有機EL素子用材料として用いることにより、該化合物の三重項励起状態のエネルギーが十分大きいこと、りん光性の発光材料にエネルギーを十分に渡すことができ、発光効率及び耐熱性が向上し、寿命が長い有機EL素子が得られることを見出し、本発明を完成したものである。
- [0007] すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種含む有機EL素子用材料を提供するものである。

[化1]



- [0008] [式中、Lは、少なくとも1つのメタ結合を有する連結基である。

$R_1$ 、 $R_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキル基、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルコキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーロキシ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキル基、置換基を有しても良い炭素数2～50のアルケニル基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキルアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキルアミノ基、置換基を有してもよい核炭素数6

ー50のアリール基又はシアノ基である。

$X_1-X_3$  は、それぞれ独立に、 $=CR-$ 又は $=N-$ であり、 $X_1-X_3$  の少なくとも1つは $=N-$ である(Rは、置換基を有していてもよい核炭素数6ー50のアリール基、置換基を有してもよい核原子数5ー50の複素環基、置換基を有してもよい炭素数1ー50のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1ー50のアルコキシ基、置換基を有してもよい核炭素数7ー50のアラルキル基、置換基を有してもよい核炭素数5ー50のアリールオキシ基、置換基を有してもよい核炭素数5ー50のアリールチオ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシル基である。 )。

nは1ー5の整数である。]

また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が前記有機EL素子用材料を含有する有機EL素子を提供するものである。

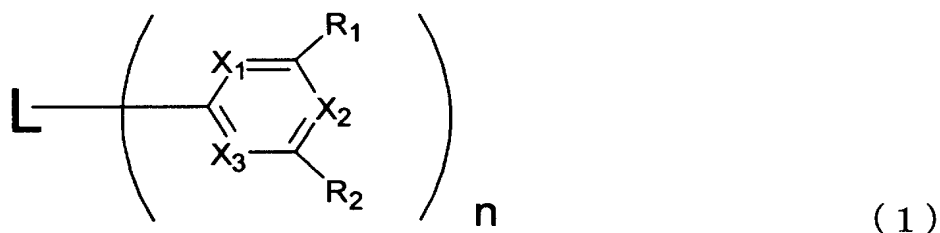
#### 発明の効果

[0009] 本発明の有機EL素子用材料を用いた有機EL素子は、発光効率及び耐熱性が高く、寿命が長いため、極めて実用的である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の有機EL素子用材料は、下記一般式(1)で表される化合物からなるものである。

[化2]



[0011] 一般式(1)において、nは1ー5の整数である。

一般式(1)において、 $R_1-R_2$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよい炭素数1ー50のアルキル基、置換基を有してもよい核原子数5ー50の複素環

基、置換基を有しても良い炭素数1〜50のアルコキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5〜50のアリールオキシ基、置換基を有しても良い核炭素数7〜50のアラルキル基、置換基を有しても良い炭素数2〜50のアルケニル基、置換基を有しても良い炭素数1〜50のアルキルアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数5〜50のアリールアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数7〜50のアラルキルアミノ基、置換基を有していてもよい核炭素数6〜50のアリール基又はシアノ基である。

[0012] 前記 $R_1$ 〜 $R_2$ のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペ

ンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

- [0013] 前記 $R_1$ 、 $R_2$ のアリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基等が挙げられる。

- [0014] 前記 $R_1$ 、 $R_2$ の複素環基の例としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナン

スリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル



基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2- $\epsilon$ -ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2- $\epsilon$ -ブチル-1-インドリル基、4- $\epsilon$ -ブチル-1-インドリル基、2- $\epsilon$ -ブチル-3-インドリル基、4- $\epsilon$ -ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

さらには、ビフェニル、ターフェニルなどベンゼン環が1-10個結合した基、ナフチル、アントラニル、フェナンスリル、ピレニル、コロニルなどの縮合環を持つものが挙げられるが、特に好ましいのはベンゼン環が2-5個結合したものであり、分子にねじれを生じさせるようなメタ結合を多く有するものである。

[0015] 前記 $R_1$ 、 $R_2$ のアルコキシ基は-OYと表され、Yの例としては、前記アルキル基と同様のものが挙げられる。

前記 $R_1$ 、 $R_2$ のアリールオキシ基は-OY'と表され、Y'の例としては、前記アリール基と同様のものが挙げられる。

前記 $R_1$ 、 $R_2$ のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル- $\epsilon$ -ブチル基、 $\alpha$ -ナフチルメチル基、1- $\alpha$ -ナフチルエチル基、2- $\alpha$ -ナフチルエチル基、1- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、 $\beta$ -ナフチルメチル基、1- $\beta$ -ナフチルエチル基、2- $\beta$ -ナフチルエチル基、1- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、p-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、o-メチルベンジル基、p-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、o-クロロベンジル基、p-ブロモベンジル基、m-ブロモベンジル基、o-ブロモベンジル基、p-ヨードベンジル基、m-ヨードベンジル基、o-ヨードベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、m-ヒドロキシベンジル基、o-ヒドロキシベンジル基、p-アミノベンジル基、m-アミノベンジル基、o-アミノベンジル基、p-ニトロベンジル基、m-ニトロベンジル基、o-ニトロベンジル基、p-シアノベ

ンジル基、*m*-シアノベンジル基、*o*-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

前記 $R_1$ 、 $R_2$ のアルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1, 3-ブタンジエニル基、1-メチルビニル基、スチリル基、2, 2-ジフェニルビニル基、1, 2-ジフェニルビニル基、1-メチルアリル基、1, 1-ジメチルアリル基、2-メチルアリル基、1-フェニルアリル基、2-フェニルアリル基、3-フェニルアリル基、3, 3-ジフェニルアリル基、1, 2-ジメチルアリル基、1-フェニル-1-ブテニル基、3-フェニル-1-ブテニル基等が挙げられる。

[0016] 前記 $R_1$ 、 $R_2$ のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基の例としては、それぞれ前記アルキル基、前記アリール基、前記アラルキル基で置換されたアミノ基などが挙げられる。

さらに、前記各基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、アラルキル基、アリールオキシ基、アルコシキカルボニル基、カルボキシル基等が挙げられる。

[0017] 一般式(1)において、 $X_1$ 、 $X_3$ は、それぞれ独立に、 $=CR-$ 又は $=N-$ であり、 $X_1$ 、 $X_3$ の少なくとも1つは $=N-$ である( $R$ は、置換基を有していてもよい核炭素数6〜50のアリール基、置換基を有してもよい核原子数5〜50の複素環基、置換基を有してもよい炭素数1〜50のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1〜50のアルコキシ基、置換基を有してもよい核炭素数7〜50のアラルキル基、置換基を有してもよい核炭素数5〜50のアリールオキシ基、置換基を有してもよい核炭素数5〜50のアリールチオ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシル基である。 )。

前記 $R$ のアリール基、複素環基、アルキル基、アルコキシ基、アラルキル基、アリールオキシ基の例としては、前記 $R_1$ 、 $R_2$ で説明したものと同様のものが挙げられる。

前記 $R$ のアリールチオ基は $-SY'$ と表され、 $Y'$ の例としては、前記アリール基と同様のものが挙げられる。

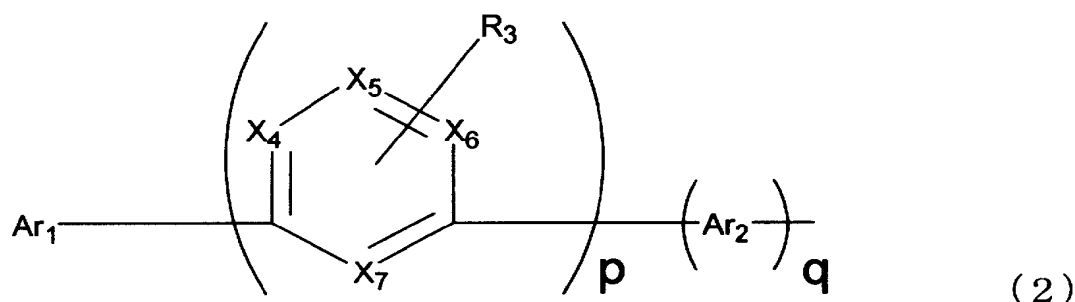
前記 $R$ のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[0018] 一般式(1)において、含窒素環としては、分子内にヘテロ原子を1個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物が好ましく用いられる。該窒素環誘導体の具体的な化合物としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアジン等が挙げられる。

[0019] 一般式(1)において、Lは、少なくとも1つのメタ結合を有する連結基である。

また、一般式(1)において、Lは、下記一般式(2)、(9)又は(10)で表される基であると好ましい。

[化3]



[0020] 一般式(2)において、pは1～20の整数、qは1～20の整数の整数である。

一般式(2)において、 $X_4 \sim X_7$ は、それぞれ独立に、 $=CR-$ 又は $=N-$ である(Rは前記と同じ基を表す。)

一般式(2)において、 $R_3$ は、水素原子、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキル基、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルコキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーロキシ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキル基、置換基を有しても良い炭素数2～50のアルケニル基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキルアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキルアミノ基、置換基を有していてもよい核炭素数6～50のアリール基又はシアノ基である。 $R_3$ は複数であってもよい。

前記 $R_3$ のアルキル基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アラルキル基、アルケニル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基、アリール基

の例としては、前記一般式(1)の $R_1 \sim R_2$ で説明したものと同様のものが挙げられる。

[0021] 一般式(2)において、 $Ar_2$ は、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーレンオキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーレンアミノ基又は置換基を有していてもよい核炭素数6～50のアリーレン基である。

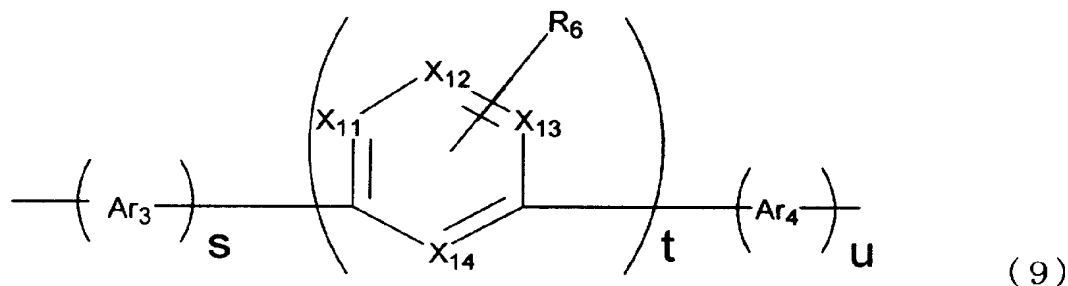
前記 $Ar_2$ の2価の複素環基、アリーレンオキシ基、アリーレンアミノ基、アリーレン基の例としては、前記一般式(1)の $R_1 \sim R_2$ で説明したアリールオキシ基、アリールアミノ基、アリール基から、それぞれ水素原子を1つ除いて2価とした例が挙げられる。

一般式(2)において、 $Ar_1$ は、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールオキシ基もしくはアリーレンオキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールアミノ基もしくはアリーレンアミノ基又は置換基を有していてもよい核炭素数6～50のアリール基もしくはアリーレン基である。

前記 $Ar_1$ の複素環基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、アリール基の例としては、前記一般式(1)の $R_1 \sim R_2$ で説明したものと同様のものが挙げられる。また、2価の複素環基、アリーレンオキシ基、アリーレンアミノ基、アリーレン基の例としては、前記アリールオキシ基、アリールアミノ基、アリール基から、それぞれ水素原子を1つ除いて2価とした例が挙げられる。

[0022] また、前記 $Ar_1$ が、下記一般式(3)～(8)のいずれかで表される置換基を有すると好ましい。

[化4]



[0023] 一般式(9)において、sは0～20の整数、tは1～20の整数、uは0～20の整数であ

る。

一般式(9)において、 $X_{11} \sim X_{14}$ は、それぞれ独立に、 $=CR-$ 又は $=N-$ である(Rは前記と同じ基を表す。 )。

一般式(9)において、 $R_6$ は、水素原子、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキル基、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルコキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーロキシ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキル基、置換基を有しても良い炭素数2～50のアルケニル基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキルアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキルアミノ基、置換基を有していてもよい核炭素数6～50のアリール基又はシアノ基である。 $R_6$ は複数であってもよい。

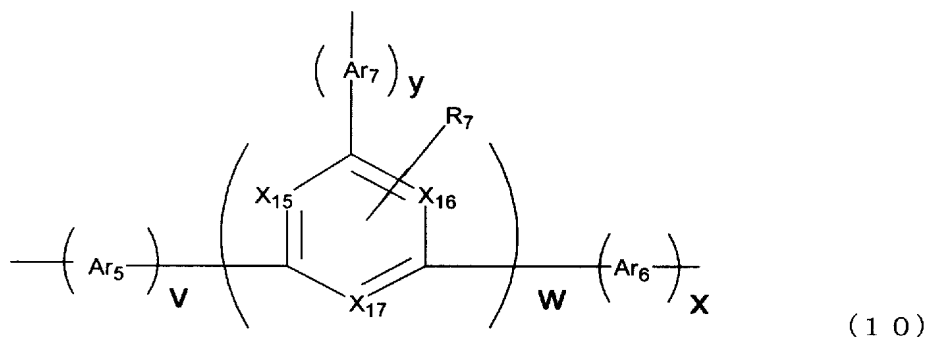
前記 $R_6$ のアルキル基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アラルキル基、アルケニル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基、アリール基の例としては、前記一般式(1)の $R_1 \sim R_2$ で説明したものと同様のものが挙げられる。

[0024] 一般式(9)において、 $Ar_3$ 及び $Ar_4$ は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーレンオキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーレンアミノ基又は置換基を有していてもよい核炭素数6～50のアリーレン基である。

前記 $Ar_3$ 及び $Ar_4$ の2価の複素環基、アリーレンオキシ基、アリーレンアミノ基、アリーレン基の例としては、前記一般式(1)の $R_1 \sim R_2$ で説明したアリーロキシ基、アリールアミノ基、アリール基から、それぞれ水素原子を1つ除いて2価とした例が挙げられる。

また、一般式(9)で表される化合物は、下記一般式(3)～(8)のいずれかで表される置換基を少なくとも1つ有すると好ましい。

[0025] [化5]



[0026] 一般式(10)において、 $v$ は0～20の整数、 $w$ は1～20の整数、 $x$ は0～20の整数、 $y$ は0～20の整数である。

一般式(10)において、 $X_{15} \sim X_{17}$ は、それぞれ独立に、 $=CR-$ 又は $=N-$ である( $R$ は前記と同じ基を表す。)

一般式(10)において、 $R_7$ は、水素原子、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキル基、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルコキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーロキシ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキル基、置換基を有しても良い炭素数2～50のアルケニル基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキルアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキルアミノ基、置換基を有してもよい核炭素数6～50のアリール基又はシアノ基である。 $R_7$ は複数であってもよい。

前記 $R_7$ のアルキル基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アラルキル基、アルケニル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基、アリール基の例としては、前記一般式(1)の $R_1 \sim R_2$ で説明したものと同様のものが挙げられる。

[0027] 一般式(10)において、 $Ar_5 \sim Ar_7$ は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーレンオキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーレンアミノ基又は置換基を有してもよい核炭素数6～50のアリーレン基である。

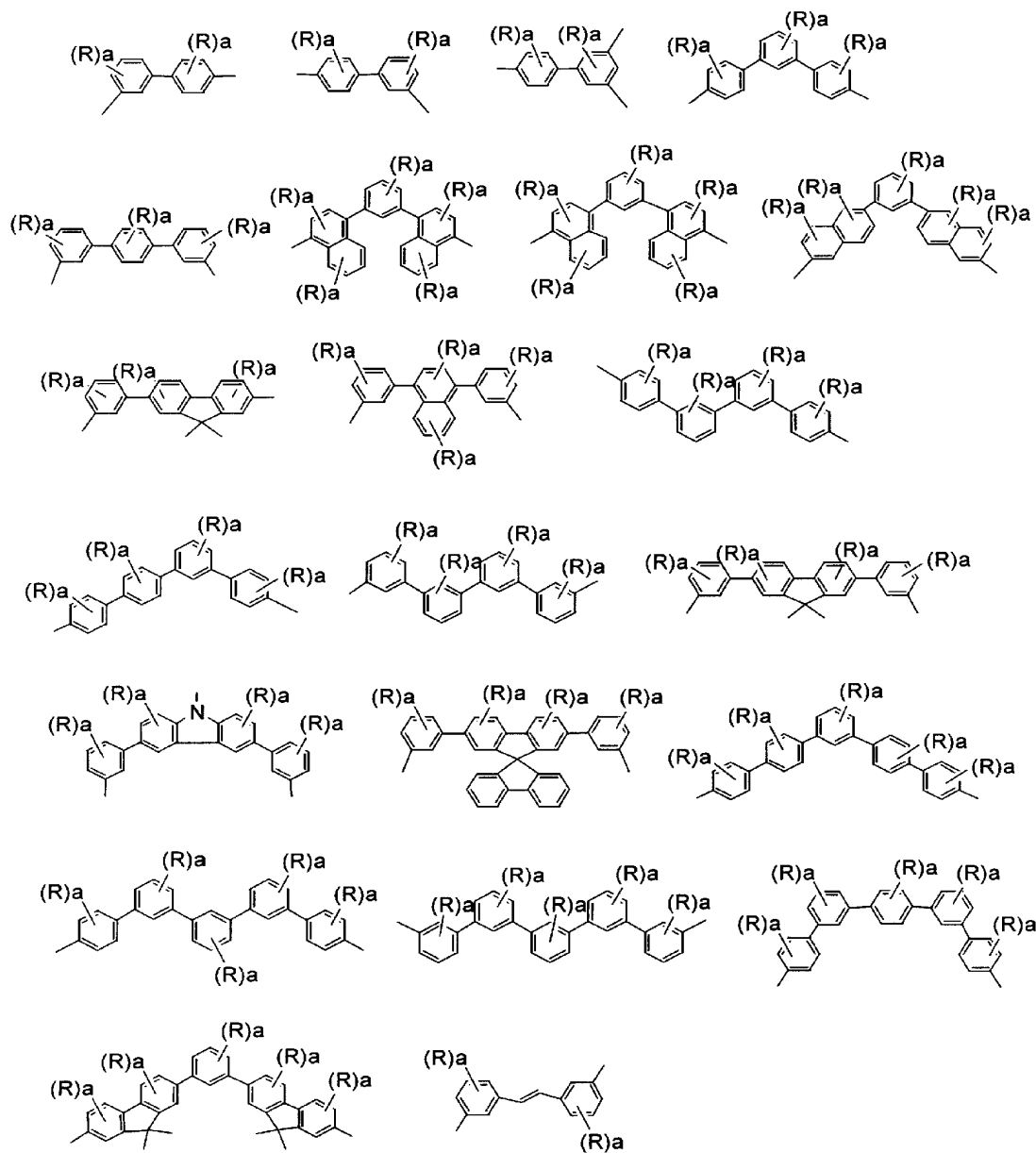
前記 $Ar_5 \sim Ar_7$ の2価の複素環基、アリーレンオキシ基、アリーレンアミノ基、アリー

レン基の例としては、前記一般式(1)の $R_1$ 、 $R_2$ で説明したアリールオキシ基、アリールアミノ基、アリール基から、それぞれ水素原子を1つ除いて2価とした例が挙げられる。

また、一般式(10)で表される化合物は、下記一般式(3)～(8)のいずれかで表される置換基を少なくとも1つ有すると好ましい。

[0028] 前記一般式(1)におけるLとしては、例えば以下のような構造が挙げられる。

[化6]



[0029] 上記各式中のベンゼン環が、ピリジン、ピリミジン、トリアジン等の複素環に代わってもよい。

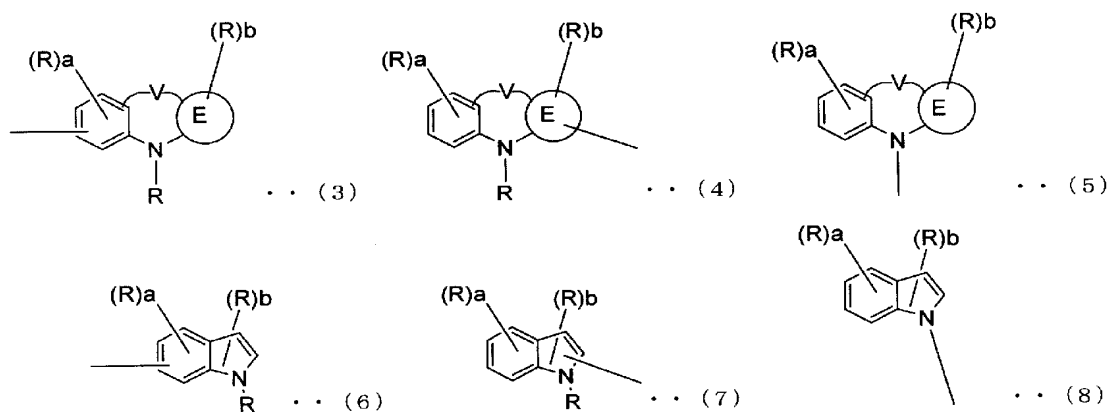
上記各式中、Rは、前記同様、置換基を有していてもよい核炭素数6～50のアリール基、置換基を有してもよい核原子数5～50の複素環基、置換基を有してもよい炭



素数1～50のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルコキシ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキル基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールオキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールチオ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシ基であり、 $a$ は0～4の整数である。

また、前記炭素数が6～50のアリール基は、さらに置換基により置換されていても良く、好ましい置換基として、下記一般式(3)～(8)で表されるカルバゾリル基類、炭素数1～6のアルキル基(エチル基、メチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～6のアルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-プロポキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核原子数5～50のアリール基、核原子数5～50のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5～50のアリール基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0030] [化7]



[0031] 一般式(3)～(8)において、 $a$ 及び $b$ は、それぞれ0～4の整数である。

一般式(3)～(8)において、 $R$ は前記と同じ基を表し、 $R$ が複数の場合、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

一般式(3)～(8)において、 $V$ は、単結合、 $-\text{CR}_0\text{R}_0'-$ 、 $-\text{SiR}_0\text{R}_0'-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}$

—又は—NR<sub>0</sub> (R<sub>0</sub> 及びR<sub>0</sub>'は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良い核炭素数6〜50のアリール基、置換基を有しても良い核原子数5〜50複素環基又は置換基を有しても良い炭素数1〜50のアルキル基である。)である。

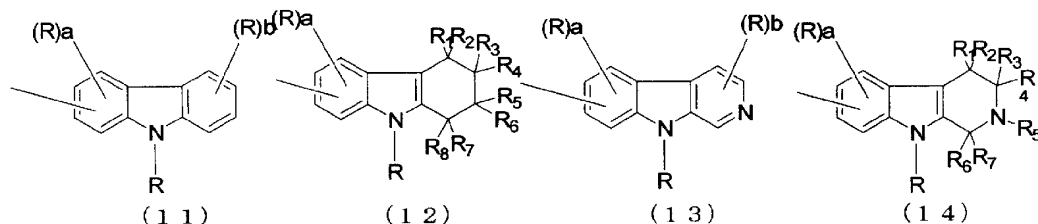
前記R<sub>0</sub> 及びR<sub>0</sub>'のアリール基、複素環基、アルキル基の例としては、前記一般式(1)のR<sub>1</sub>〜R<sub>2</sub>で説明したものと同様のものが挙げられる。

一般式(3)〜(8)において、Eは、記号Eを囲む円が示す環状構造を示しており、置換基を有しても良い核炭素数3〜20で炭素原子が窒素原子で置き換わってもよいシクロアルカン残基、置換基を有しても良い核炭素数4〜50の芳香族炭化水素残基又は置換基を有しても良い核原子数4〜50の複素環残基である。

Eの芳香族炭化水素残基及び複素環残基の具体例としては、前記一般式(1)のR<sub>1</sub>〜R<sub>2</sub>で説明したアリール基、複素環基のうち炭素数が適合する2価の残基であるものが挙げられる。また、核炭素数3〜20で炭素原子が窒素原子で置き換わってもよいシクロアルカン残基の例としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロプロパン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等の2価の残基が挙げられる。

[0032] 前記一般式(3)としては、例えば下記一般式(11)〜(14)で表される構造が挙げられる(一般式(4)についても同様の構造が挙げられる。)

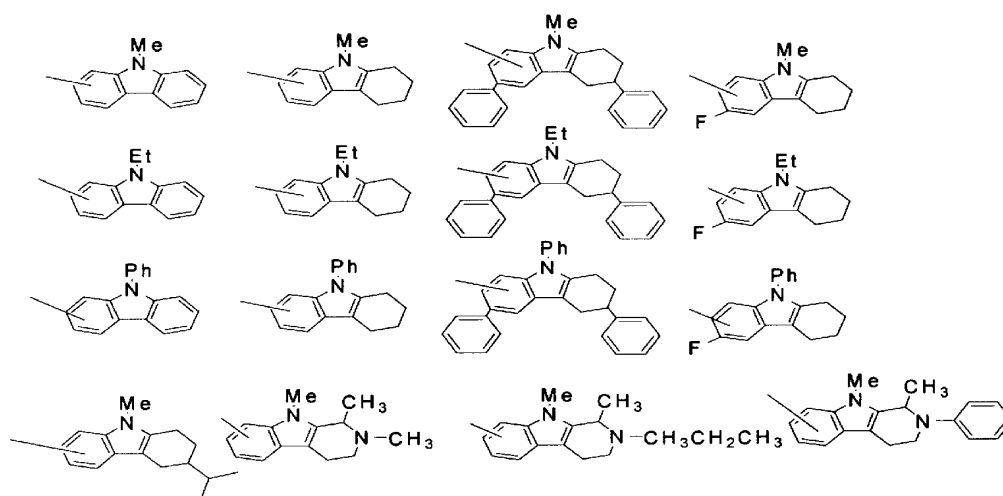
[化8]



(a、b、R、及びR<sub>1</sub>〜R<sub>8</sub>は、前記と同じである。)

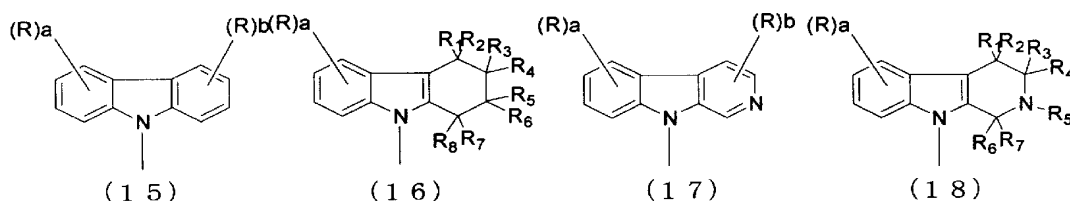
[0033] さらに、一般式(11)〜(14)の具体例として以下のような構造が挙げられる。

[化9]



[0034] 前記一般式(5)としては、例えば下記一般式(15)～(18)で表される構造が挙げられる。

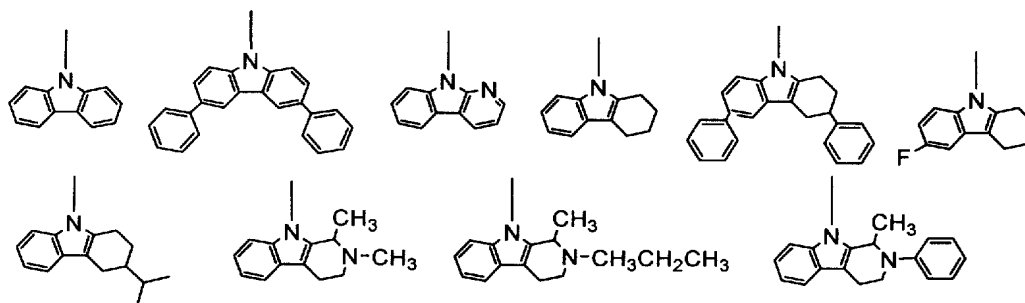
[化10]



(a、b、R、及び $R_1 \sim R_8$ は、前記と同じである。)

[0035] さらに、一般式(15)～(18)の具体例として以下のような構造が挙げられる。

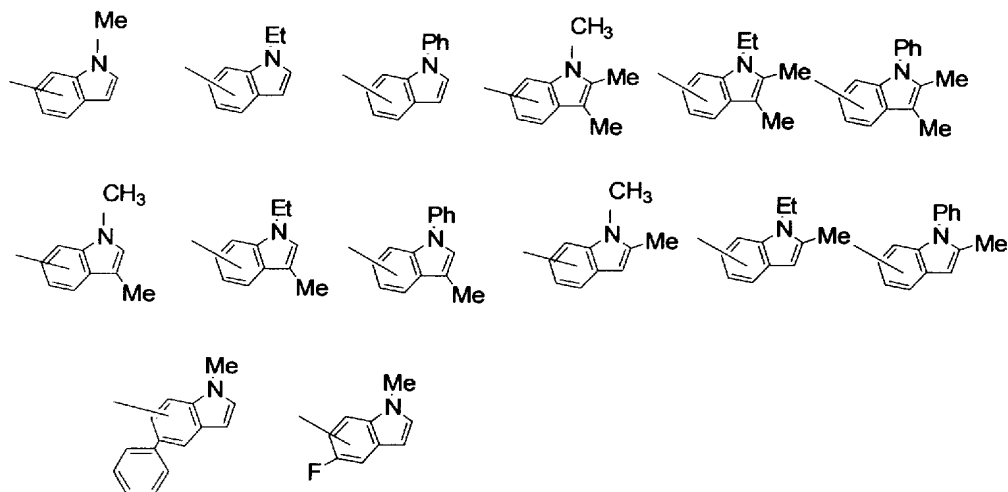
[化11]



[0036] 前記一般式(6)の具体例として以下のような構造が挙げられる(一般式(7)につい

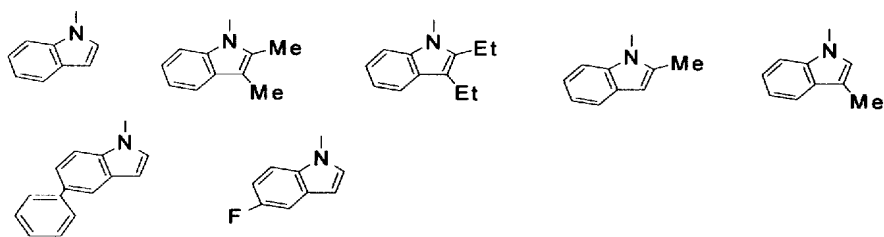
でも同様の構造が挙げられる。)

[化12]



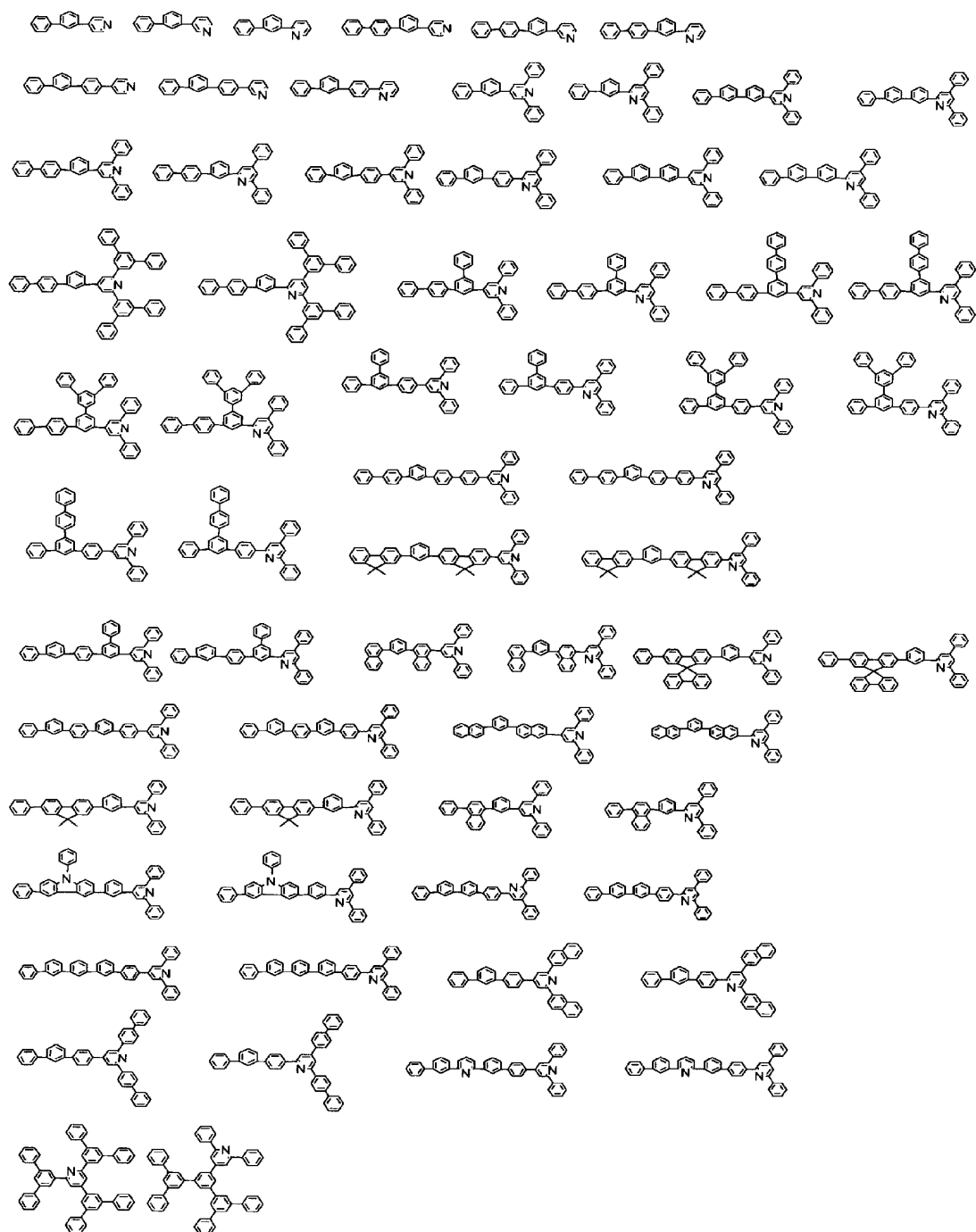
[0037] 前記一般式(8)の具体例として以下のような構造が挙げられる。

[化13]

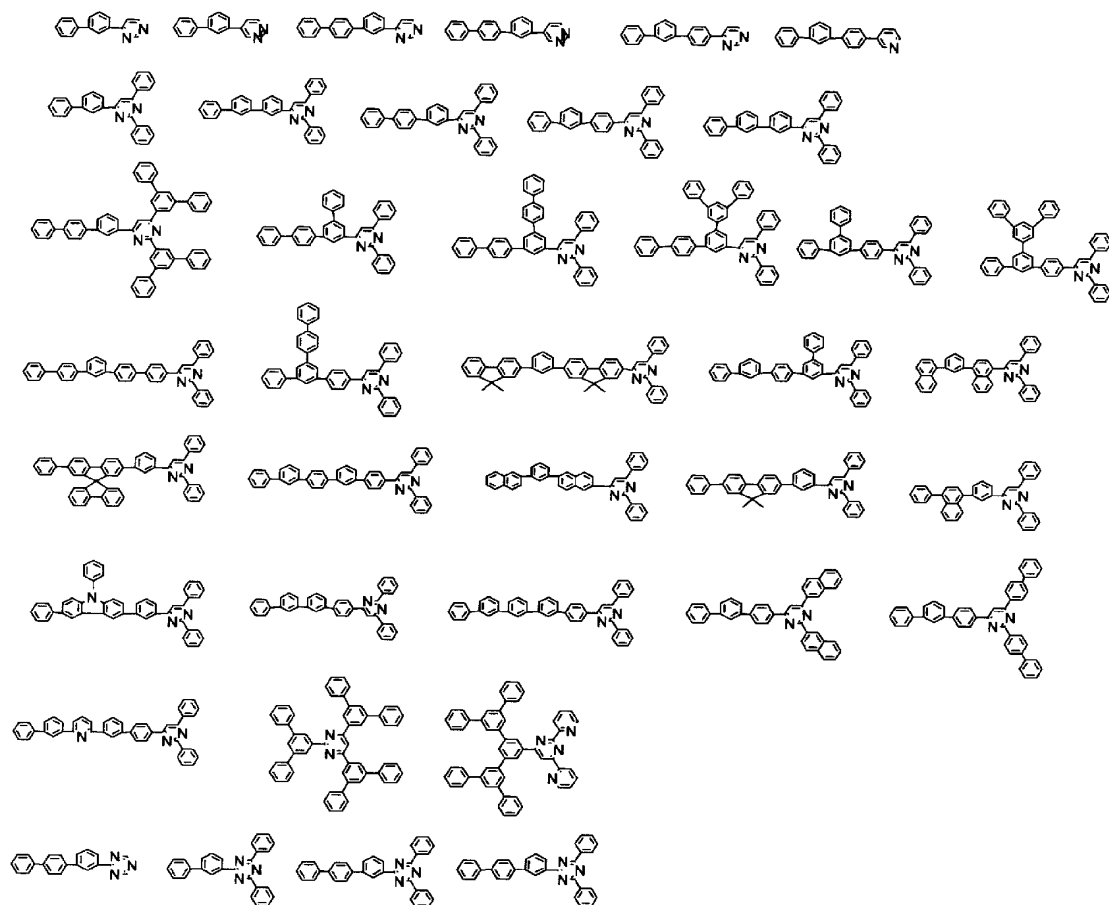


[0038] 本発明の一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらの例示化合物に限定されるものではない。

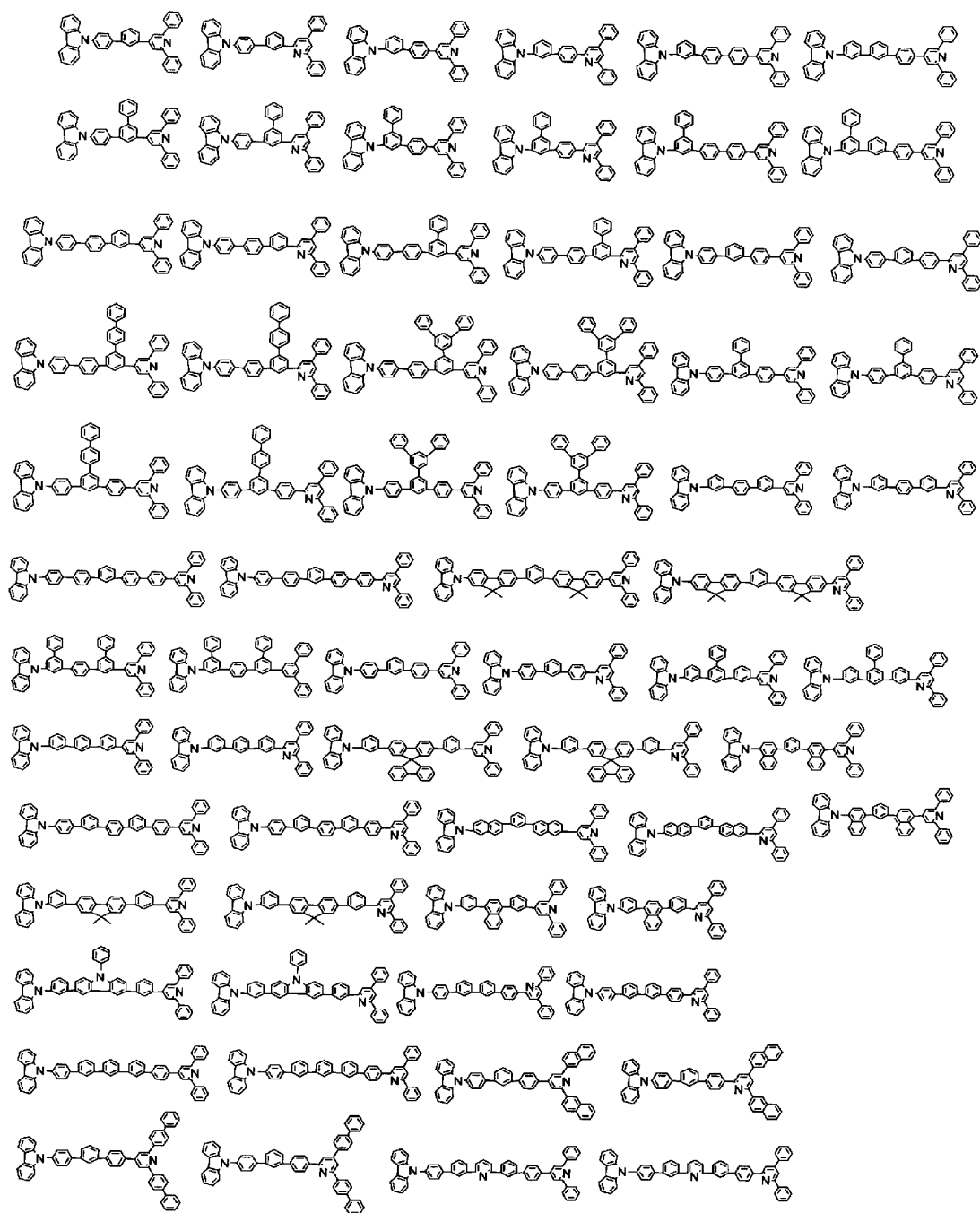
[化14]



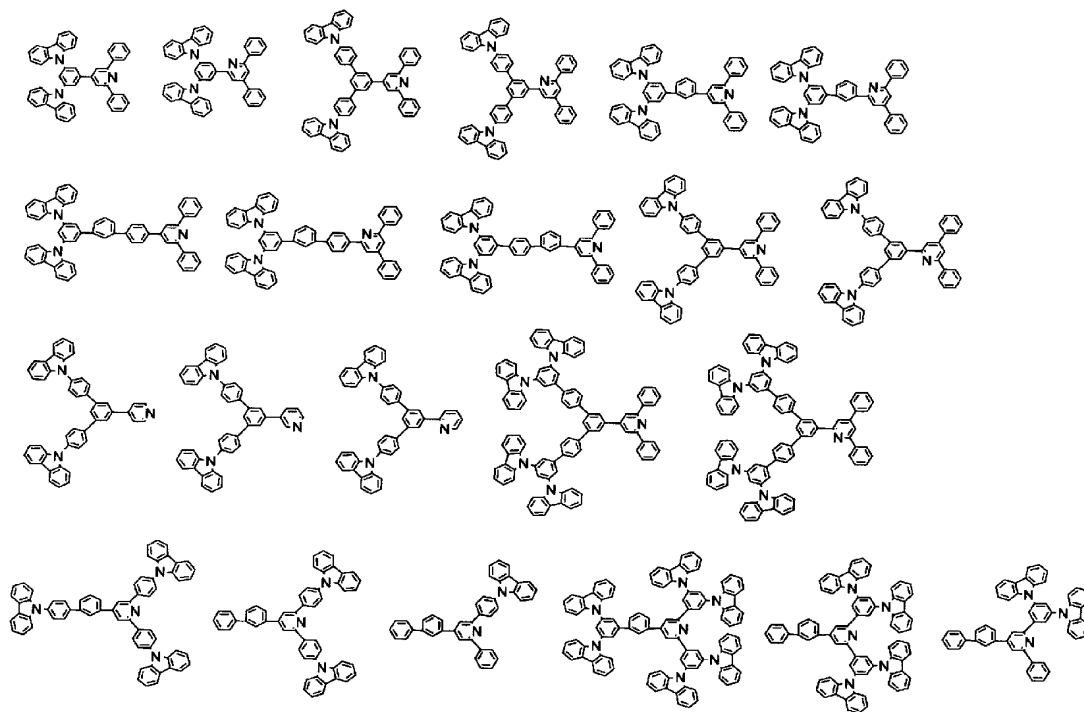
[0039] [化15]



[0040] [化16]

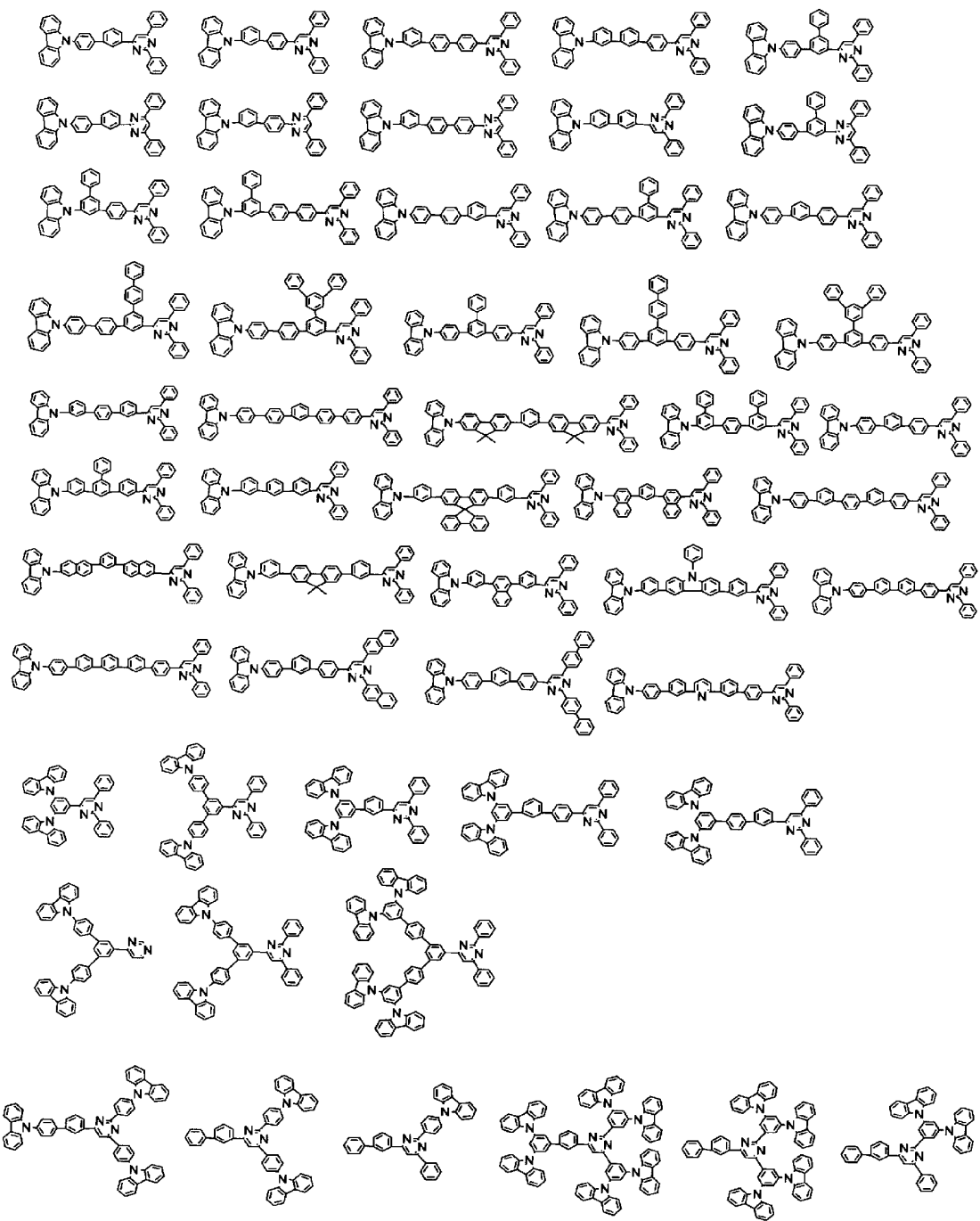


[0041] [化17]

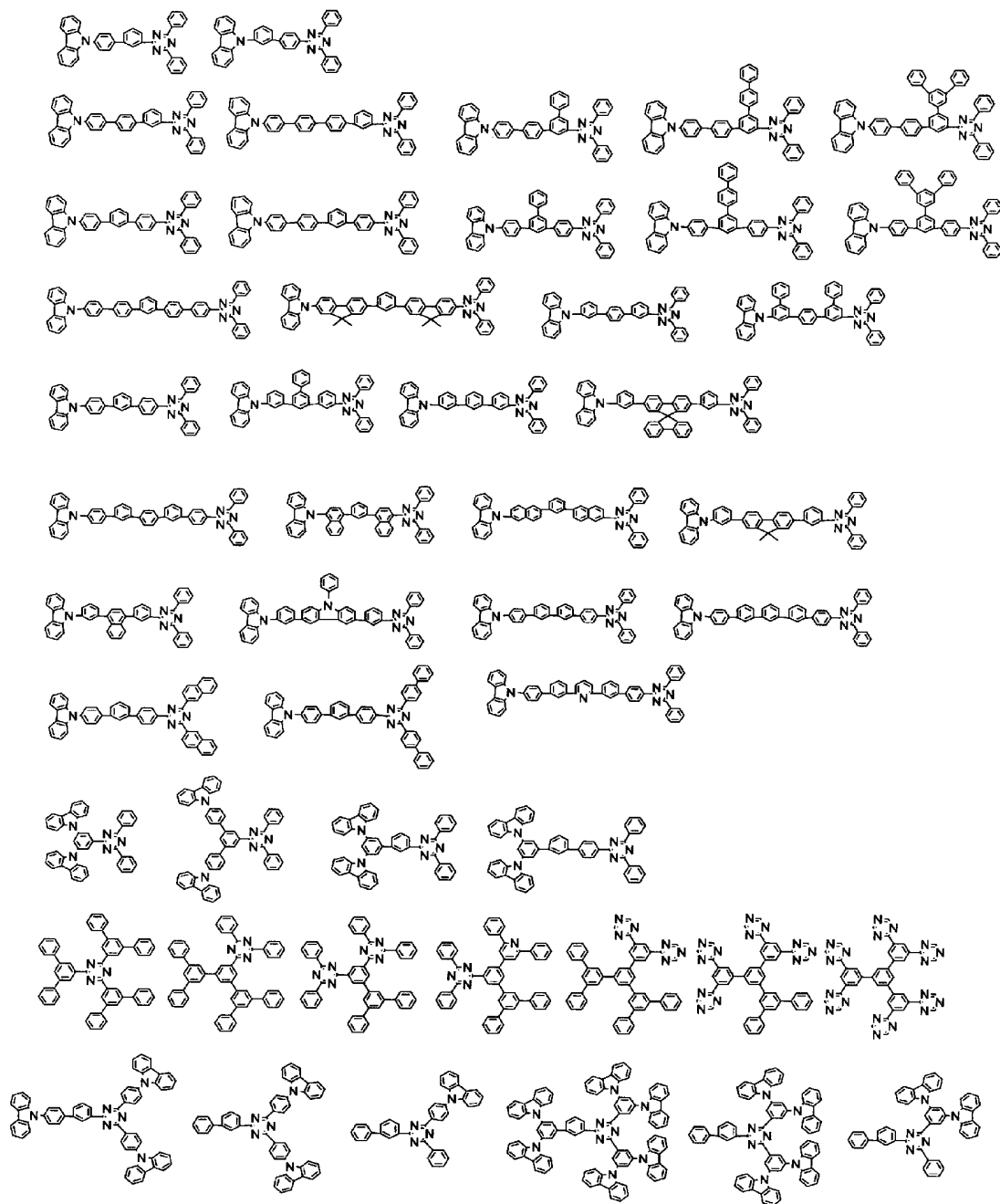




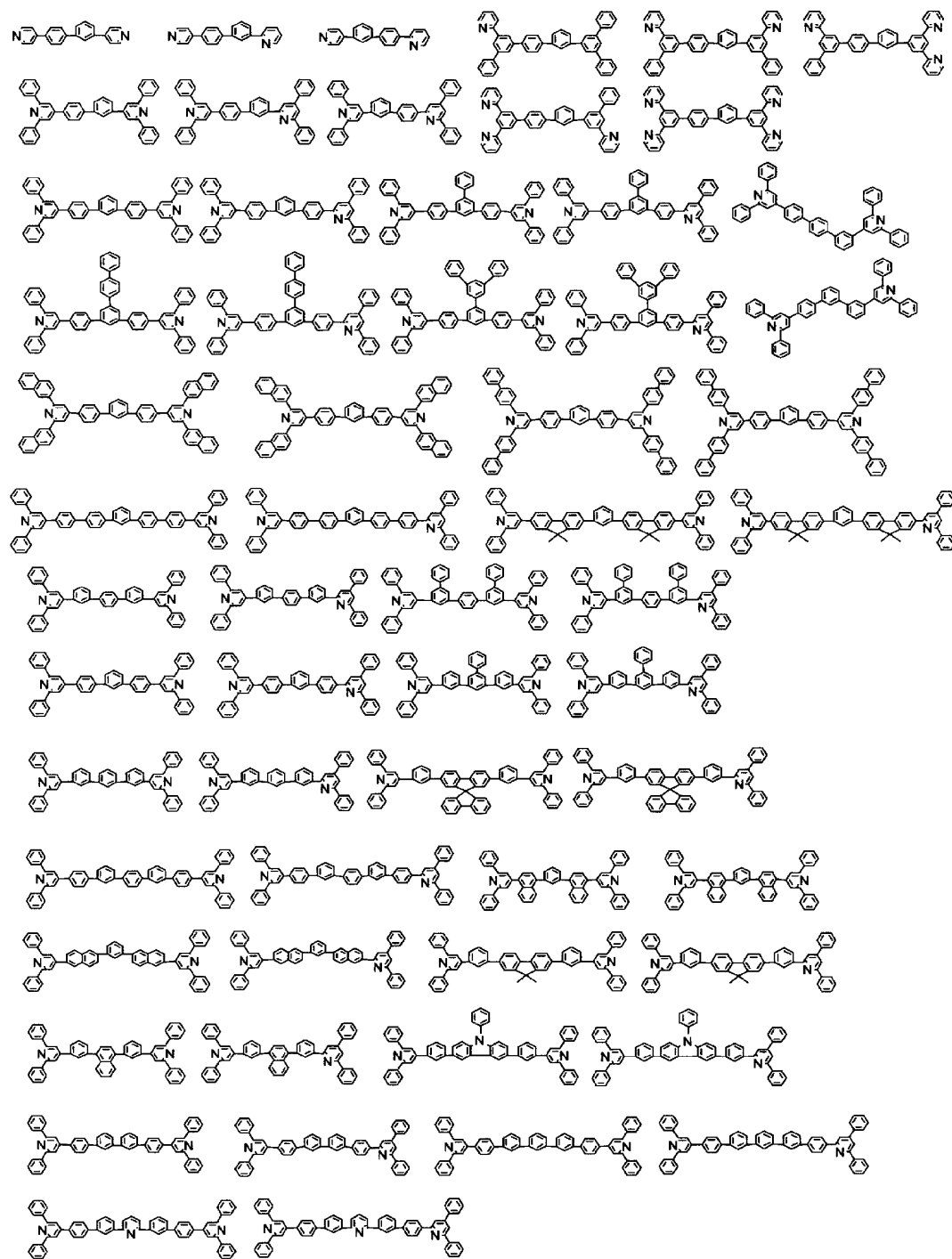
[0042] [化18]



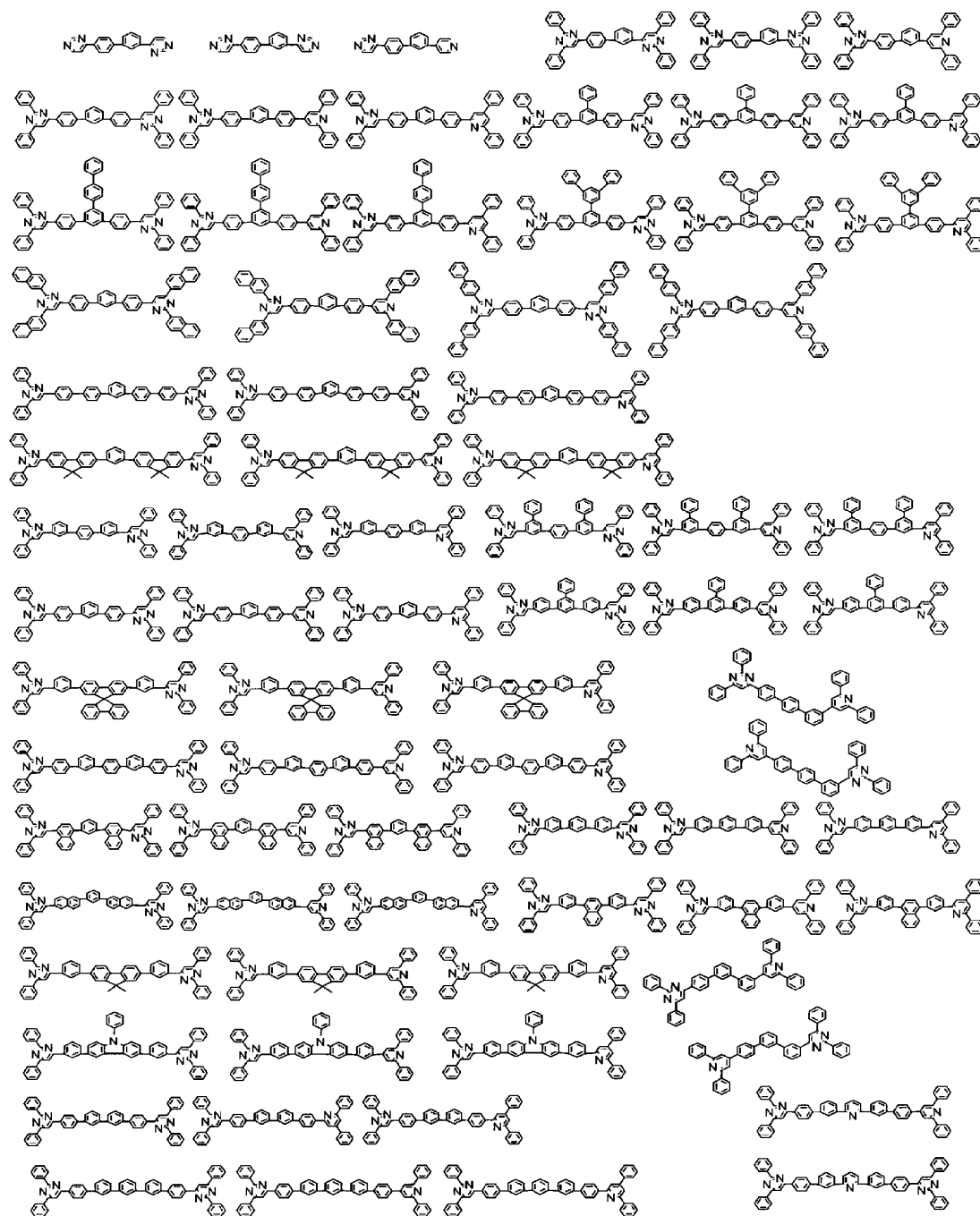
[0043] [化19]



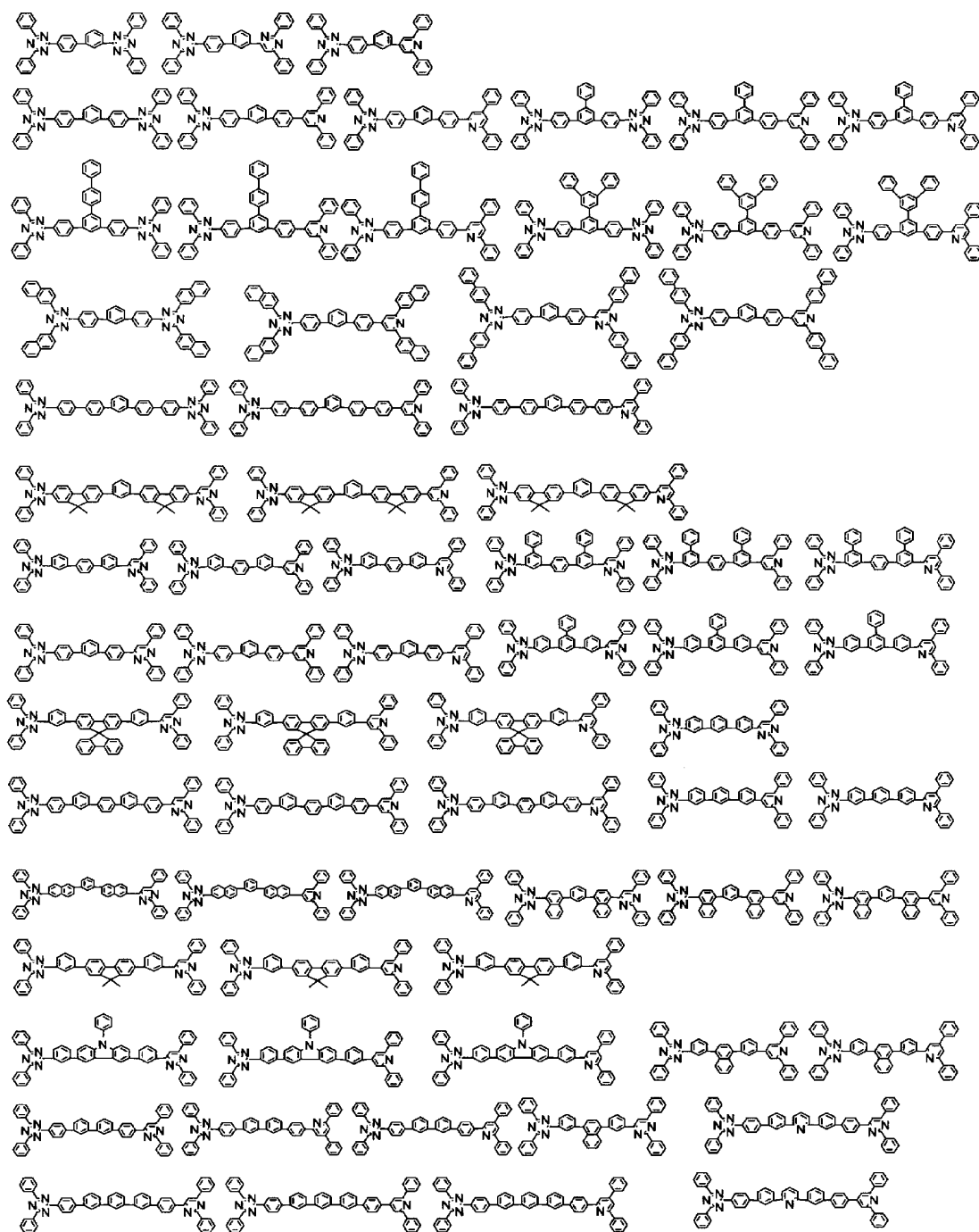
[0044] [化20]



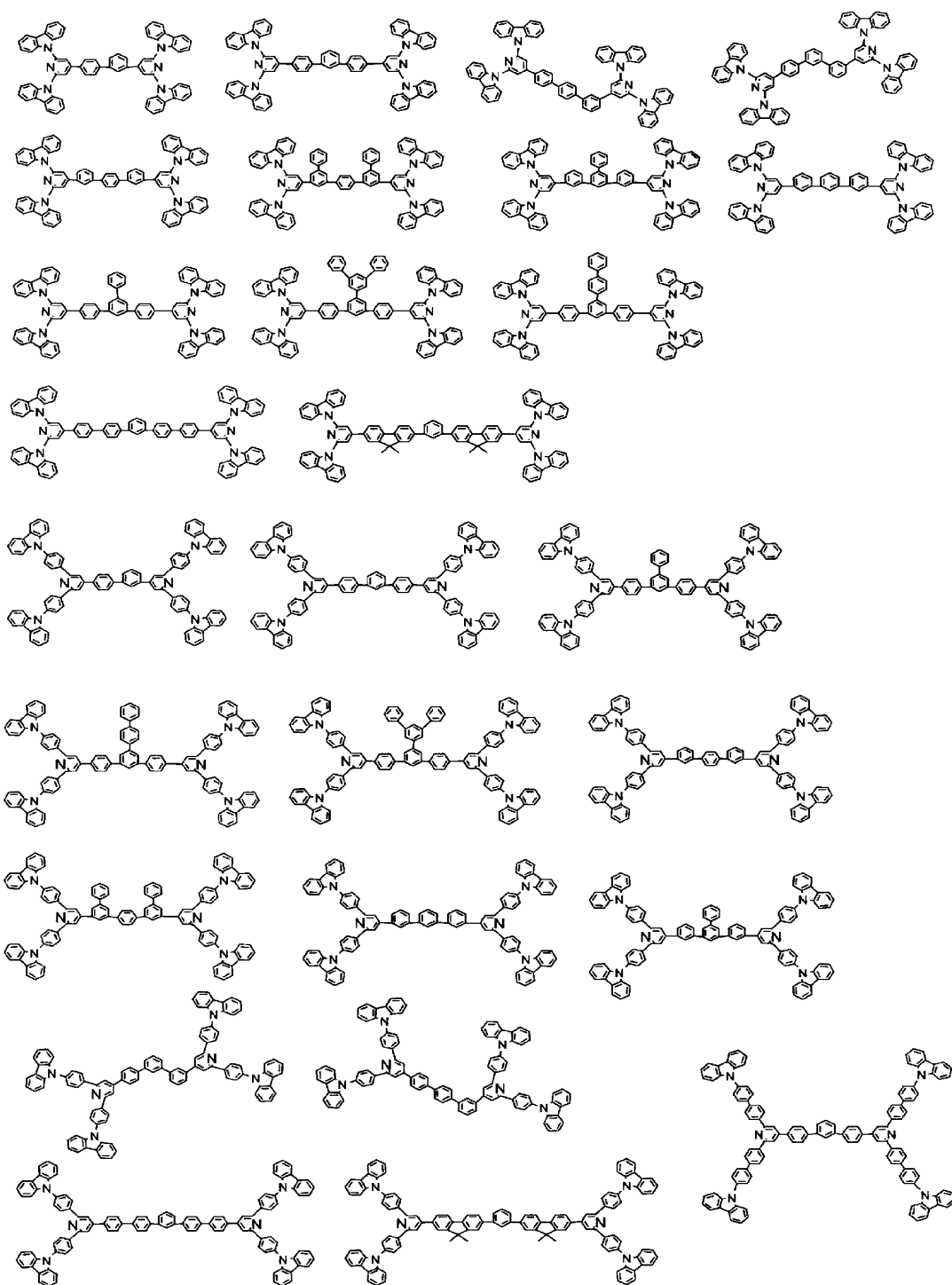
[0045] [化21]



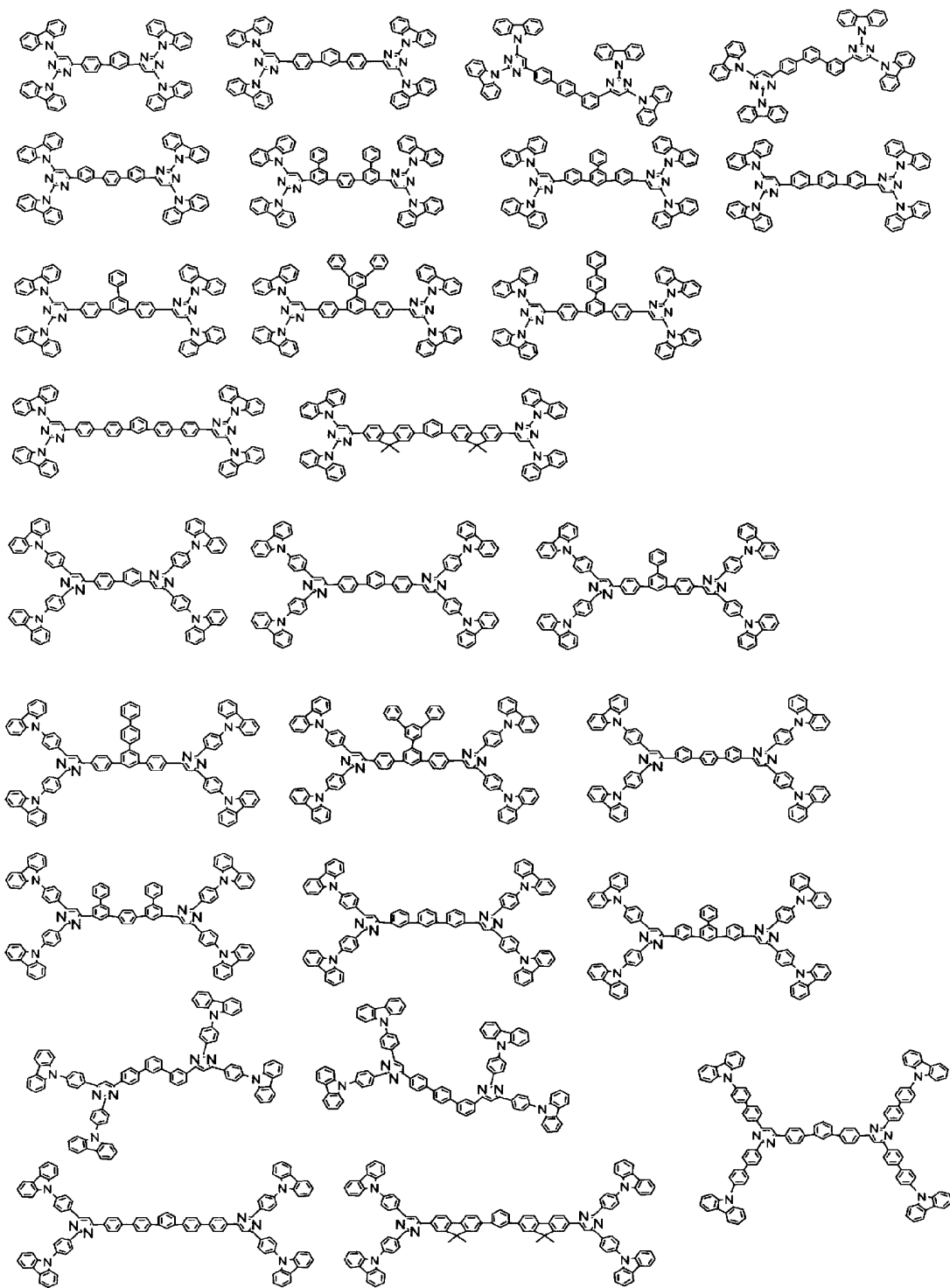
[0046] [化22]



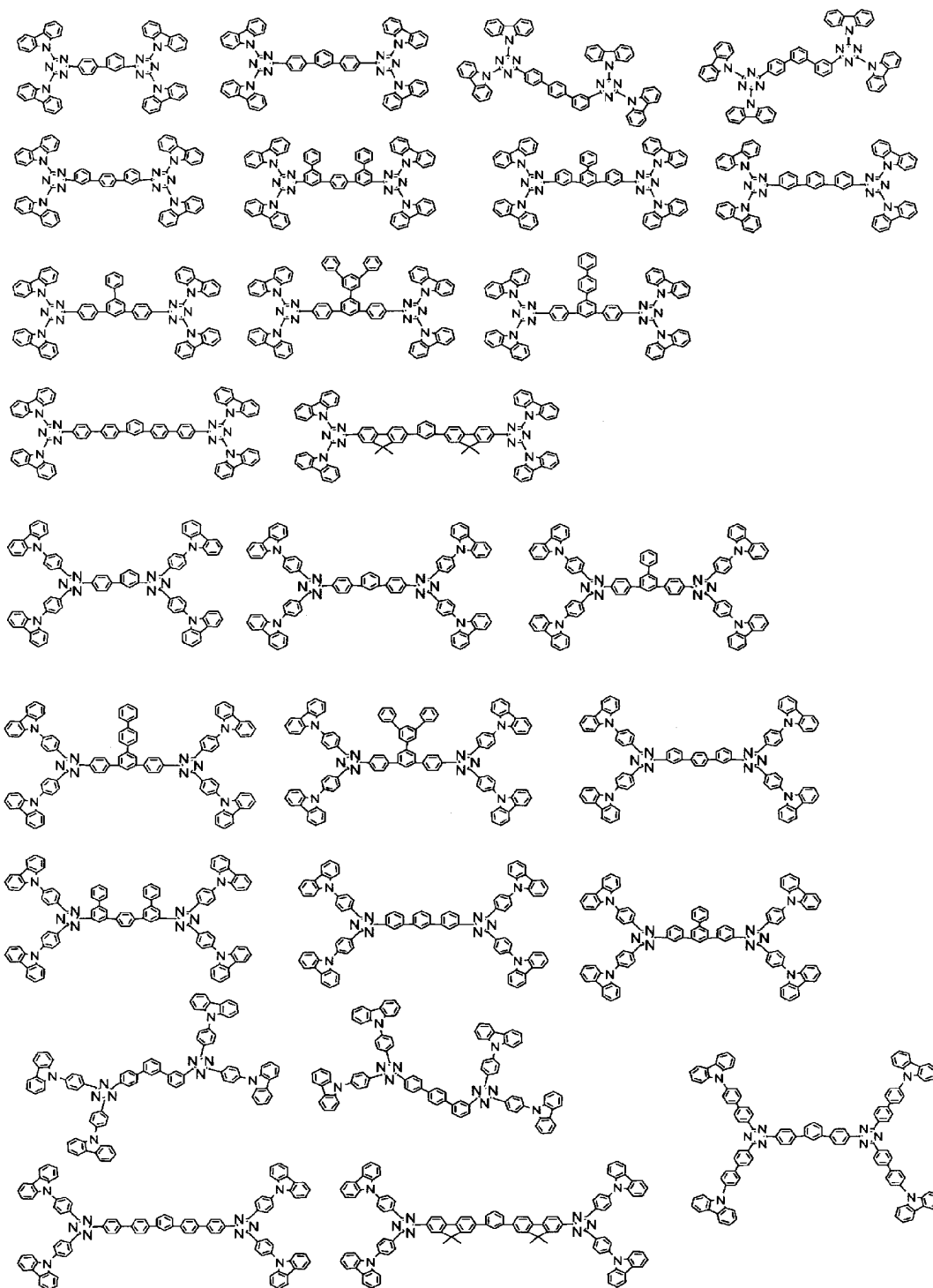
[0047] [化23]



[0048] [化24]

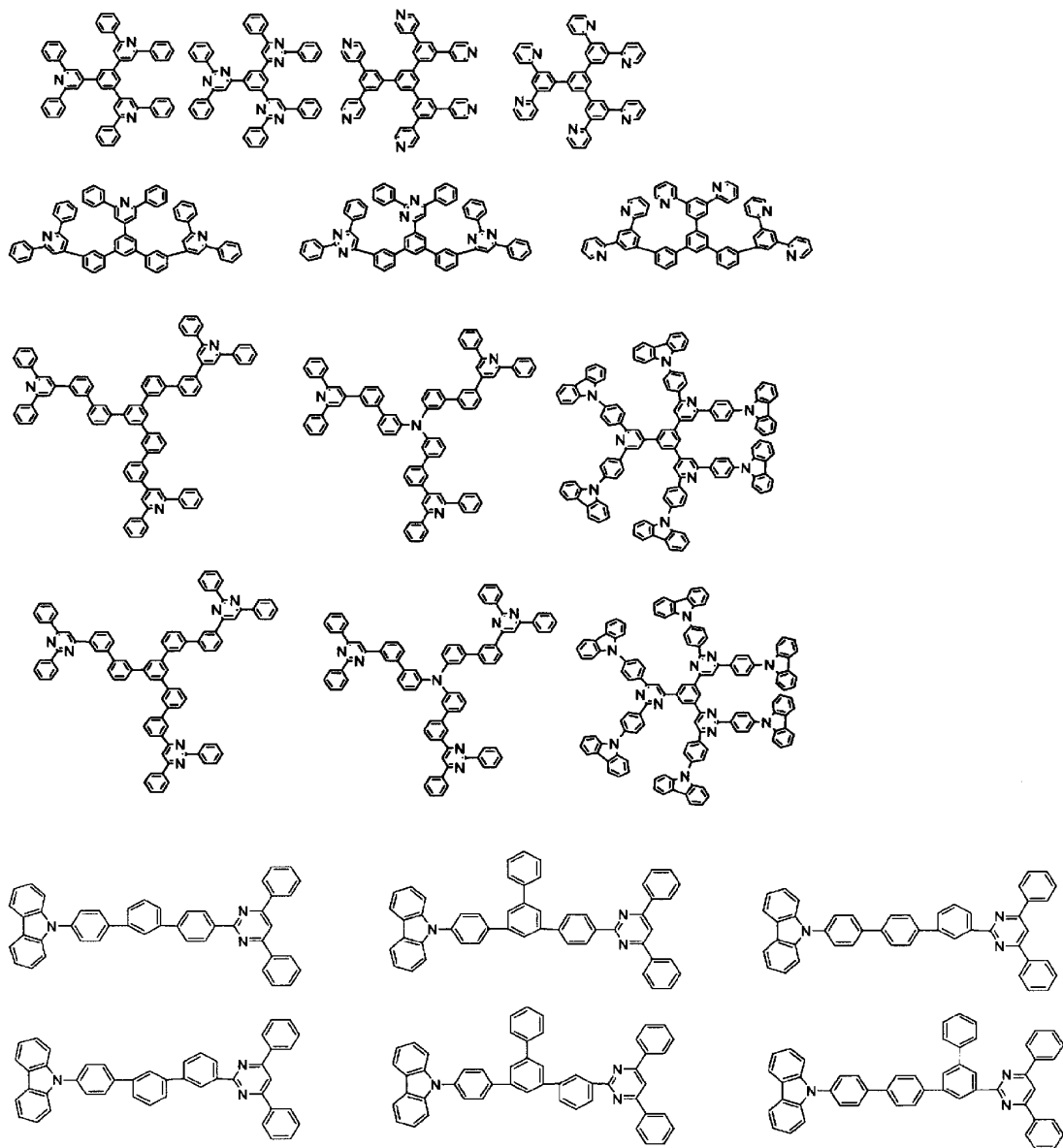


[0049] [化25]





[0050] [化26]



[0051] 本発明の一般式(1)で表される化合物からなる有機EL素子用材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に含まれるホスト材料であると好ましい。この理由は、ホスト材料が一般式(1)で表される化合物であれば、後述するりん光性ドーパントと組み合わせることにより、室温条件(20℃)であっても、一般式(1)で表される化合物をの三重項励起子状態を効果的に利用することができる。すなわち、一般式(1)で

表される化合物で生成した三重項状態からりん光性ドーパントに対してエネルギーを効果的に移動させることにより、蛍光発光現象を生じさせることができるためである。

また、本発明における一般式(1)で表される化合物は、ガラス転移温度が120℃以上であることが好ましく、120℃～190℃の範囲とすることがより好ましく、140℃～180℃の範囲とすることがさらに好ましい。ガラス転移温度が120℃以上であれば、りん光性ドーパントと組み合わせた場合に、結晶化しにくく、寿命が長く保たれ、高温環境条件で通電した場合に、ショートが発生しにくく、有機EL素子の使用環境が制限されることがない。また、ガラス転移温度が190℃以下であると、蒸着により成膜する際に熱分解が起こりにくく、取り扱いが容易である。なお、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、走査型熱量計(DSC、Differential Scanning Calorimetry)を用い、窒素循環状態で、例えば、10℃/分の昇温条件で加熱した場合に得られる比熱の変化点として求めることができる。

[0052] 本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が本発明の有機EL素子用材料を含有する。

本発明の有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極／発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- (3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- (4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- (5) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- (7) 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
- (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- (9) 陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (10) 陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (11) 陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (12) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極

(13)陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極などの構造を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

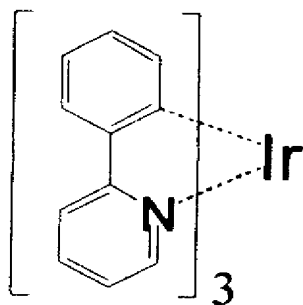
[0053] 本発明の有機EL素子は、前記発光層がホスト材料とりん光性の発光材料とを含有し、該ホスト材料が本発明の有機EL素子用材料を含有すると好ましく、該ホスト材料が本発明の有機EL素子用材料からなるとさらに好ましい。

この際、発光層の一般式(1)で表される化合物の三重項エネルギーを $E1$ とし、りん光性ドーパントの三重項エネルギーの値を $E2$ としたときに、 $E1 > E2$ の関係を満足することが好ましい。すなわち、このような三重項エネルギー関係において、一般式(1)で表される化合物と、りん光性ドーパントとを組み合わせることにより、室温条件であっても、前記化合物の三重項励起子状態を確実に利用することができる。すなわち、一般式(1)で表される化合物で生成した三重項状態からりん光性ドーパントに対してエネルギーを確実に移動させることにより、蛍光発光現象を生じさせることができる。

[0054] 前記りん光性の発光材料(りん光性ドーパント)が、Ir、Ru、Pd、Pt、Os、及びReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましい。この理由は、りん光性の発光材料が、これらの金属錯体であれば、一般式(1)で表される化合物の三重項励起子から効果的にエネルギーを移動させることができるためである。

なお、前記金属錯体の例としては、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム、トリス(2-フェニルピリジン)ルテニウム、トリス(2-フェニルピリジン)パラジウム、ビス(2-フェニルピリジン)白金、トリス(2-フェニルピリジン)オスミウム、トリス(2-フェニルピリジン)レニウム、オクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等の金属錯体が挙げられ、より効果的にエネルギー移動を行い、蛍光発光させるために、Irを含む金属錯体、例えば、下式で表される、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムであるとさらに好ましい。

[0055] [化27]



[0056] また、前記金属錯体の配位子の少なくとも1つが、フェニルピリジン骨格、ビピリジル骨格及びフェナントロリン骨格からなる群から選択される少なくとも一つの骨格を有することが好ましい。この理由は、これらの電子吸引性の骨格を分子内に有することにより、前記一般式(1)で表される化合物の三重項励起子から効果的にエネルギーを移動させることができるためである。特に、これらの骨格のうち、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム等のようにフェニルピリジン骨格を有するとさらに好ましい。

本発明において、前記りん光性の発光材料の配合量は、一般式(1)で表される化合物(ホスト材料)100重量部に対して、0.1〜30重量部の配合量とすることが好ましく、0.5〜20重量部とすることがより好ましく、1〜15重量部とすることがさらに好ましい。この理由は、りん光性の発光材料の配合量が0.1重量部以上であれば添加効果が発現し、一般式(1)で表される化合物の三重項励起子から効果的にエネルギーを移動させることができるためであり、配合量が30重量部以下であれば、りん光性の発光材料を均一に配合することが容易であり、発光輝度がばらつくことがないためである。

本発明において発光層を形成する方法としては、例えば、蒸着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。

また、本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により発光層に本発明の有機EL素子用材料以外の他の公知の発光材料(PVK、PPV、CBP、Alq、BAIq、公知の錯体など)を含有させてもよい。

[0057] 本発明の有機EL素子は、厚さ5nm〜5 $\mu$ mの正孔注入層を設けても良い。このよ

うな正孔注入層を設けることにより、発光層への正孔注入が良好となり、高い発光輝度が得られたり、低電圧駆動が可能となる。また、この正孔注入層には、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の範囲の電圧を印加した場合に測定される正孔移動度が、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ 以上であって、イオン化エネルギーが5.5eV以下である化合物を使用することが好ましい。このような正孔注入層の材料としては、例えば、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、縮合芳香族環化合物が挙げられ、さらに具体例には、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPDと略記する。)や、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATAと略記する。)等の有機化合物が挙げられる。また、必要により正孔注入層を2層以上積層することもさらに好ましい。このとき、陽極/正孔注入層1(正孔注入材料1)/正孔注入層2(正孔注入材料2)/・・・/発光層の順で積層するとき、正孔注入材料のイオン化エネルギー( $I_p$ )は $I_p(\text{正孔注入材料1}) < I_p(\text{正孔注入材料2}) \cdots$ になっていることが駆動電圧を低減させる上で好ましい形態である

また、正孔注入層の構成材料として、p型-Siやp型-SiC等の無機化合物を使用することも好ましい。さらに、前記正孔注入層と陽極層との間、又は前記正孔注入層と発光層との間に、導電率が $1 \times 10^{-10} \text{ s/cm}$ 以上の有機半導体層を設けることも好ましい。このような有機半導体層を設けることにより、さらに発光層への正孔注入が良好となる。

[0058] 本発明の有機EL素子は、厚さ5nm～5 $\mu\text{m}$ の電子注入層を設けても良い。このような電子注入層を設けることにより、発光層への電子注入が良好となり、高い発光輝度が得られたり、低電圧駆動が可能となる。また、この電子注入層には、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の範囲の電圧を印加した場合に測定される電子移動度が、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ 以上であって、イオン化エネルギーが5.5eVを超える化合物を使用することが好ましい。このような電子注入層の材料としては、例えば、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体(Alキレート:Alq)、又はその誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。

また、電子注入層にアルカリ金属を含有させることにより、著しい低電圧化とともに、

長寿命化を図ることができる。

- [0059] 本発明の有機EL素子は、発光層と陰極との間に、厚さ5nm〜5 $\mu$ mの正孔障壁層を設けても良い。このような正孔障壁層を設けることにより、有機発光層への正孔の閉じ込め性が向上し、高い発光輝度が得られたり、低電圧駆動が可能となる。このような正孔障壁層の材料としては、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンや、2, 9-ジエチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン等が挙げられるが、アルカリ金属、例えば、LiやCsをさらに含有することが好ましい。このように、正孔障壁層の材料にアルカリ金属を組み合わせることにより、有機EL素子の駆動に際し、著しい低電圧化とともに、長寿命化を図ることもできる。なお、アルカリ金属を含有させる場合、その含有量を正孔障壁層の全体量を100重量%としたときに、0. 01〜30重量%とすることが好ましく、0. 05〜20重量%とすることがより好ましく、0. 1〜15重量%とすることがさらに好ましい。この理由は、アルカリ金属の含有量が0. 01重量%以上であれば添加効果が発現し、含有量が30重量%以下であれば、アルカリ金属の分散性が均一であり発光輝度がばらつくことがないためである。

本発明において、前記正孔注入層、電子注入層、正孔阻止層を形成する方法としては、例えば、蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。

- [0060] 本発明の有機EL素子は、陰極と有機薄膜層との界面領域に、還元性ドーパントが添加されてなると好ましい。

還元性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属錯体、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属錯体、アルカリ土類金属化合物、希土類金属、希土類金属錯体、希土類金属化合物、及びこれらのハロゲン化物、酸化物等から選ばれた少なくとも一種類が挙げられる。

前記アルカリ金属としては、Li(仕事関数:2. 93eV)、Na(仕事関数:2. 36eV)、K(仕事関数:2. 28eV)、Rb(仕事関数:2. 16eV)、Cs(仕事関数:1. 95eV)等が挙げられ、仕事関数が3. 0eV以下のものが特に好ましい。これらのうち好ましくはLi、K、Rb、Csである。

前記アルカリ土類金属としては、Ca(仕事関数:2. 9eV)、Sr(仕事関数:2. 0〜2

・5eV)、Ba(仕事関数:2.52eV)等が挙げられ、仕事関数が3.0eV以下のものが特に好ましい。

前記希土類金属としては、Sc、Y、Ce、Tb、Yb等が挙げられ、仕事関数が3.0eV以下のものが特に好ましい。

以上の金属のうち好ましい金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が可能である。

[0061] 前記アルカリ金属化合物としては、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 等のアルカリ酸化物、LiF、NaF、CsF、KF等のアルカリハロゲン化物等が挙げられ、LiF、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、NaFのアルカリ酸化物又はアルカリフッ化物が好ましい。

前記アルカリ土類金属化合物としては、BaO、SrO、CaO及びこれらを混合した $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$  ( $0 < x < 1$ )や、 $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$  ( $0 < x < 1$ )等が挙げられ、BaO、SrO、CaOが好ましい。

前記希土類金属化合物としては、 $\text{YbF}_3$ 、 $\text{ScF}_3$ 、 $\text{ScO}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{TbF}_3$ 等が挙げられ、 $\text{YbF}_3$ 、 $\text{ScF}_3$ 、 $\text{TbF}_3$ が好ましい。

前記アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体としては、それぞれ金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定はない。また、配位子にはキノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ビピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、 $\beta$ -ジケトン類、アゾメチン類、及びそれらの誘導体などが好ましいが、これらに限定されるものではない。

[0062] 還元性ドーパントの添加形態としては、前記界面領域に層状又は島状に形成すると好ましい。形成方法としては、抵抗加熱蒸着法により還元性ドーパントを蒸着しながら、界面領域を形成する発光材料や電子注入材料である有機物を同時に蒸着させ、

有機物中に還元ドーパントを分散する方法が好ましい。分散濃度としてはモル比で有機物：還元性ドーパント＝100：1～1：100、好ましくは5：1～1：5である。

還元性ドーパントを層状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を層状に形成した後に、還元ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは層の厚み0.1～15nmで形成する。

還元性ドーパントを島状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を島状に形成した後に、還元ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは島の厚み0.05～1nmで形成する。

- [0063] 本発明の有機EL素子において、陽極は、有機EL表示装置の構成に応じて下部電極又は対向電極に該当するが、該陽極は、仕事関数の大きい(例えば、4.0eV以上)金属、合金、電気導性化合物又はこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的に、インジウムスズ酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)、ヨウ化銅(CuI)、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )、酸化亜鉛(ZnO)、金、白金、パラジウム等の電極材料を単独で使用するか、あるいはこれらの電極材料を2種以上組み合わせて使用することが好ましい。これらの電極材料を使用することにより、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、MOCVD法 (Metal Oxide Chemical Vapor Deposition)、プラズマCVD法等の乾燥状態での成膜が可能な方法を用いて、均一な厚さを有する陽極を形成することができる。なお、陽極からEL発光を取り出す場合には、該陽極を透明電極とする必要がある。その場合、ITO、IZO、CuI、 $\text{SnO}_2$ 、ZnO等の導電性透明材料を使用して、EL発光の透過率を70%以上の値とすることが好ましい。また、陽極の膜厚も特に制限されるものではないが、10～1,000nmの範囲内の値とするのが好ましく、10～200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。この理由は、陽極の膜厚をこのような範囲内の値とすることにより、均一な膜厚分布や、70%以上のEL発光の透過率が得られる一方、陽極のシート抵抗を1,000 $\Omega$ /□以下の値、より好ましくは、100 $\Omega$ /□以下の値とすることができるためである。なお、陽極(下部電極)と、有機発光媒体と、陰極(対向電極)とを順次に設け、当該下部電極及び対向電極をXYマトリックス状に構成することにより、発光面における任意の画素を発光させることも好ましい。



すなわち、陽極等をこのように構成することにより、有機EL素子において、種々の情報を容易に表示することができる。

[0064] 本発明の有機EL素子において、陰極についても、有機EL素子の構成に応じて下部電極又は対向電極に該当するが、仕事関数の小さい(例えば、4.0eV未満)金属、合金、電気電導性化合物又はこれらの混合物あるいは含有物を使用することが好ましい。具体的には、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、セシウム、マグネシウム、リチウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム、酸化アルミニウム、アルミニウム-リチウム合金、インジウム、希土類金属、これらの金属と有機薄膜層の材料との混合物、及びこれらの金属と電子注入層材料との混合物等からなる電極材料を単独で使用する、あるいはこれらの電極材料を2種以上組み合わせ使用することが好ましい。また、陰極の膜厚についても、陽極と同様に、特に制限されるものではないが、具体的に10〜1,000nmの範囲内の値とするのが好ましく、10〜200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。さらに、陰極からEL発光を取り出す場合には、該陰極を透明電極とする必要があり、その場合、EL発光の透過率を70%以上の値とすることが好ましい。なお、陰極についても、陽極と同様に、真空蒸着法や、スパッタリング法等の乾燥状態での成膜が可能な方法を用いて形成することが好ましい。

[0065] 本発明の有機EL素子における支持基板は、機械的強度に優れ、水分や酸素の透過性が少ないものが好ましく、具体的には、ガラス板、金属板、セラミックス板、あるいはプラスチック板(ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等)等を挙げることができる。また、これらの材料からなる支持基板は、有機EL素子内への水分の侵入を避けるために、さらに無機膜を形成したり、フッ素樹脂を塗布して、防湿処理や疎水性処理を施してあることが好ましい。また、特に有機薄膜層への水分の侵入を避けるために、支持基板における含水率及びガス透過係数を小さくすることが好ましい。具体的に、支持基板の含水率を0.0001重量%以下及びガス透過係数を $1 \times 10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下とすることがそれぞれ好ましい。

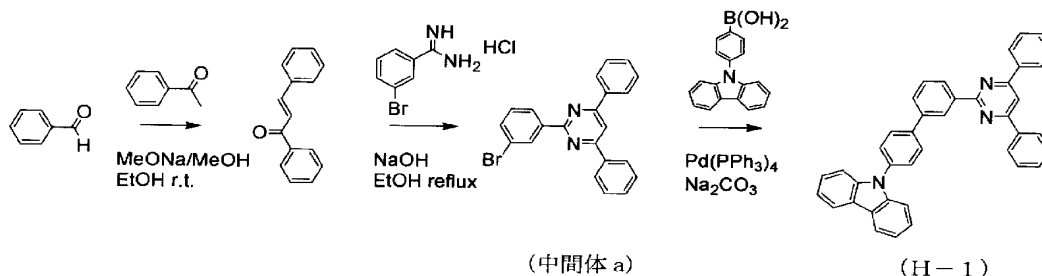
実施例

[0066] 次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明する。

合成例1(化合物(H-1)の合成)

化合物(H-1)を以下のようにして合成した。

[化28]



[0067] 300ml三つ口フラスコに、ベンズアルデヒド10. 6g(100mmol)とアセトフェノン12. 0g(100mmol)とを入れ、アルゴン置換を行った。次いで、エタノール200mlと1規定のナトリウムメキシド／メタノール溶液10mlを添加し、室温で5時間攪拌した。その後、70℃のオイルバスにて昇温しエタノールを還流させながらさらに4時間反応した。次いで、3-ブロモベンズアミジン・塩酸塩14. 1g(60mmol)、水酸化ナトリウム8. 00g(200mmol)を添加して、70℃のオイルバスにて昇温し5時間反応した。反応終了後、析出物をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン)で精製し、(中間体a) 14. 8gを得た(収率38. 3%)

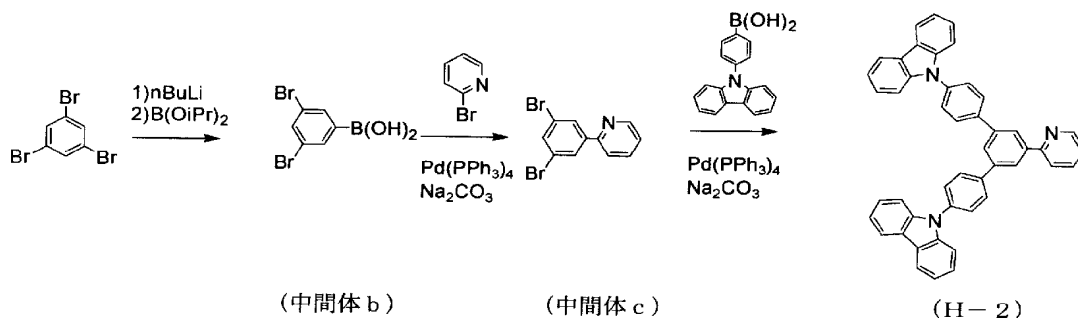
100ml三つ口フラスコに、(中間体a) 2. 71g (7mmol)、4-(N-カルバズリル)フェニルボロン酸 2. 41g (8. 4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0. 291g (0. 25mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1, 2-ジメトキシエタン 26ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液 12. 5ml (3eq)を加え、90℃のオイルバスで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残渣の灰色固体 3. 65gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、溶媒を留去し化合物(H-1) 3. 15gを得た。得られた化合物(H-1)についてFD-MS(フィールドディソープションマスペクトル)を測定した結果を以下に示す。

FD-MS:calcd for  $C_{40}H_{27}N_3=550$ , found  $m/z=550 (M^+, 100)$

[0068] 合成例2(化合物(H-2)の合成)

化合物(H-2)を以下のようにして合成した。

[化29]



[0069] トリブロモベンゼン3.15g(10mmol)を、脱水エーテル40mlに溶解し、アルゴン雰囲気下 $-40^{\circ}\text{C}$ で、1.6規定のn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液7.8ml(12.5mmol)を加え、 $-40^{\circ}\text{C}$ から $0^{\circ}\text{C}$ で1時間反応した。次いで、 $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、ほう酸トリイソプロピル4.8ml(21mmol)を滴下し、 $-70^{\circ}\text{C}$ で1時間攪拌した後、室温まで昇温して6時間反応した。さらに反応溶液に5%塩酸40mlを滴下した後、室温で45分間攪拌した。反応溶液を二層分離した後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を5分の1程度まで減圧留去後、析出した結晶を濾過し、トルエン-ノルマルヘキサン混合溶媒、ノルマルヘキサンで順次洗浄し、(中間体b)2.0g(7mmol, 収率70%)を得た。

100ml三つ口フラスコに、(中間体b)2.0g(7mmol)、2-ブロモピリジン1.3g(8.4mmol)4-(N-カルバゾリル)フェニルボロン酸2.41g(8.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.291g(0.25mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1,2-ジメトキシエタン26ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液12.5ml(3eq)を加え、 $90^{\circ}\text{C}$ のオイルバスで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残査の灰色固体4.11gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、(中間

体c) 1.8g (5.75mmol, 収率82%)を得た。

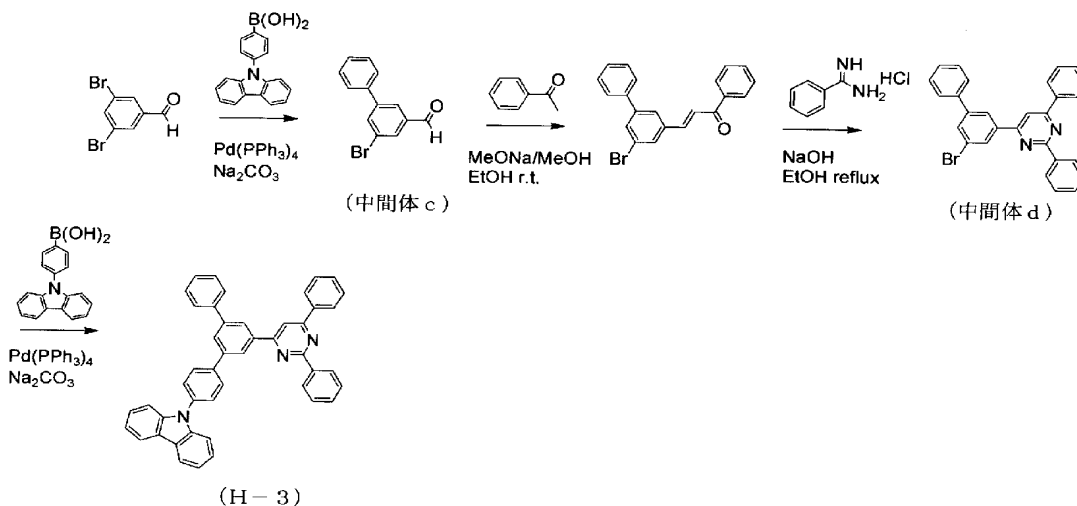
100ml三つ口フラスコに、(中間体c) 1.8g (5.75mmol)、4-(N-カルバゾリル)フェニルボロン酸1.98g (6.9mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.239g (0.21mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1,2-ジメトキシエタン20ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液10.5ml (3eq)を加え、90℃のオイルバスで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残渣の灰色固体2.57gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、溶媒を留去し化合物(H-2) 2.32gを得た。得られた化合物(H-2)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

FD-MS: calcd for  $C_{47}H_{31}N_3 = 638$ , found  $m/z = 638 (M^+, 100)$

[0070] 合成例3(化合物(H-3)の合成)

化合物(H-3)を以下のようにして合成した。

[化30]



[0071] 300ml三つ口フラスコに、3,5-ジブロモベンズアルデヒド13.2g (50mmol)、フェニルボロン酸6.1g (50mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 1.73g (1.5mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1,2-ジメトキシエタン100ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液75ml (3eq)を加え、90℃のオイルバ

スで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残渣の灰色固体10.3gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、溶媒を留去し(中間体c)9.1g(35mmol, 収率70%)を得た。

300ml三つ口フラスコに、(中間体c)9.1g(35mmol)とアセトフェノン4.2g(35mmol)を入れ、アルゴン置換を行った。次いで、エタノール150mlと1規定のナトリウムメキシド/メタノール溶液7mlを添加し、室温で5時間攪拌した。その後、70℃のオイルバスにて昇温しエタノールを還流させながらさらに4時間反応した。次いで、ベンズアミジン・塩酸塩6.58g(42mmol)、水酸化ナトリウム5.6g(140mmol)を添加して、70℃のオイルバスにて昇温し5時間反応した。反応終了後、析出物をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン)で精製し、(中間体d)4.6gを得た(9.9mmol, 収率28%)

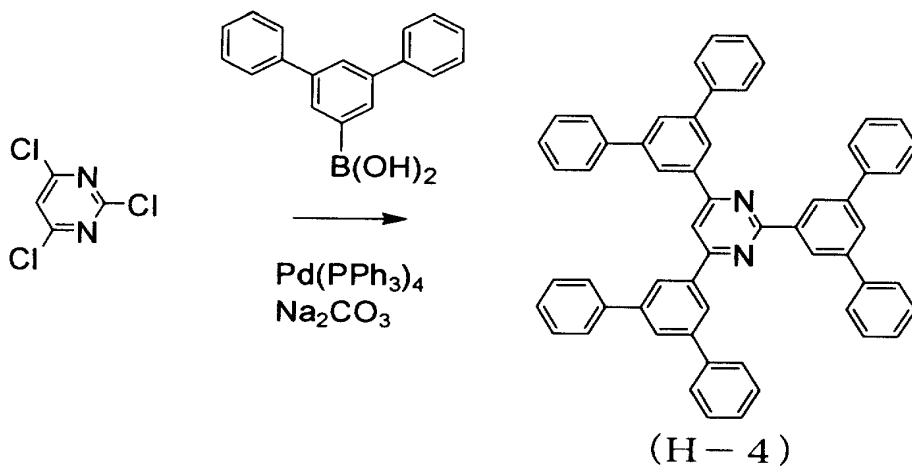
100ml三つ口フラスコに、(中間体d)3.24g(7mmol)、4-(N-カルバゾリル)フェニルボロン酸2.41g(8.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.291g(0.25mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1,2-ジメトキシエタン26ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液12.5ml(3eq)を加え、90℃のオイルバスで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残渣の灰色固体3.72gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン:塩化メチレン=8:2~5:5)にて精製し、溶媒を留去し化合物(H-3)2.72gを得た。得られた化合物(H-3)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

FD-MS:calcd for  $C_{46}H_{31}N_3=626$ , found  $m/z=626 (M^+, 100)$

[0072] 合成例4(化合物(H-4)の合成)

化合物(H-4)を以下のようにして合成した。

[化31]



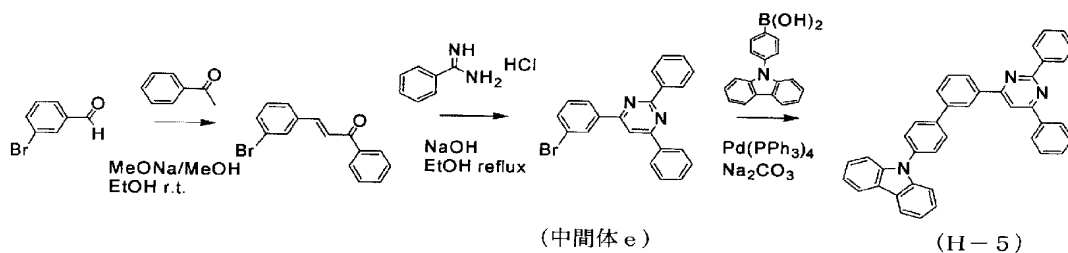
[0073] 100ml三つ口フラスコに、1, 3, 5-トリクロロピリミジン1. 28g(7mmol)、3, 5-ジフェニルフェニルボロン酸6. 91g(25. 2mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0. 58g(0. 50mmol, 2%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1, 2-ジメトキシエタン40ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液37. 8ml(3eq)を加え、90℃のオイルバスで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残査の灰色固体3. 20gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、化合物(H-4)3. 21gを得た。得られた化合物(H-4)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

FD-MS:calcd for  $C_{58}H_{40}N_2$  =765, found  $m/z$ =765 ( $M^+$ ,100)

[0074] 合成例5(化合物(H-5)の合成)

化合物(H-5)を以下のようにして合成した。

[化32]



[0075] 300ml三つ口フラスコに、3-ブロモベンズアルデヒド18. 5g(100mmol)とアセト

フェノン12.0g(100mmol)とを入れ、アルゴン置換を行った。次いで、エタノール200mlと1規定のナトリウムメトキシド／メタノール溶液10mlを添加し、室温で5時間攪拌した。その後、70℃のオイルバスにて昇温しエタノールを還流させながらさらに4時間反応した。次いで、ベンズアミジン・塩酸塩9.40g(60mmol)、水酸化ナトリウム8.00g(200mmol)を添加して、70℃のオイルバスにて昇温し5時間反応した。反応終了後、析出物をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン)で精製し、(中間体e)7.26gを得た(収率25.3%)

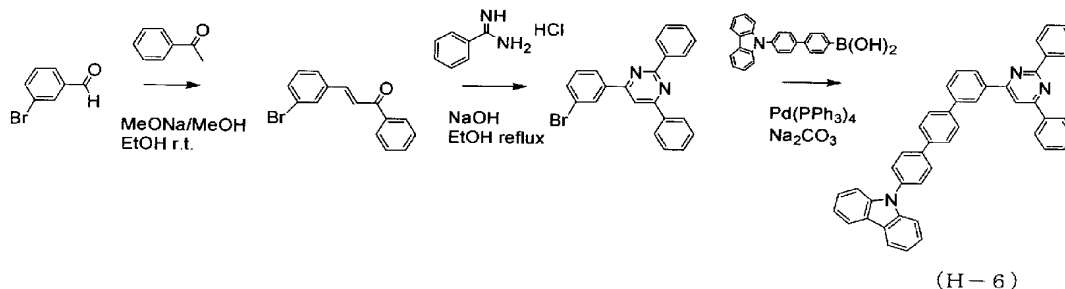
100ml三つ口フラスコに、(中間体e)2.71g(7mmol)、4-(N-カルバゾリル)フェニルボロン酸2.41g(8.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.291g(0.25mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1,2-ジメトキシエタン26ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液12.5ml(3eq)を加え、90℃のオイルバスで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残渣の灰色固体4.11gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン／塩化メチレン)にて精製し、溶媒を留去し化合物(H-5)の白色粉末2.75gを得た。得られた化合物(H-5)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

FD-MS:calcd for  $C_{40}H_{27}N_3=545$ , found  $m/z=545 (M^+, 100)$

[0076] 合成例6(化合物(H-6)の合成)

化合物(H-6)を以下のようにして合成した。

[化33]



[0077] 100ml三つ口フラスコに、合成例5で合成した(中間体e)2.71g(7mmol)、4-(N-

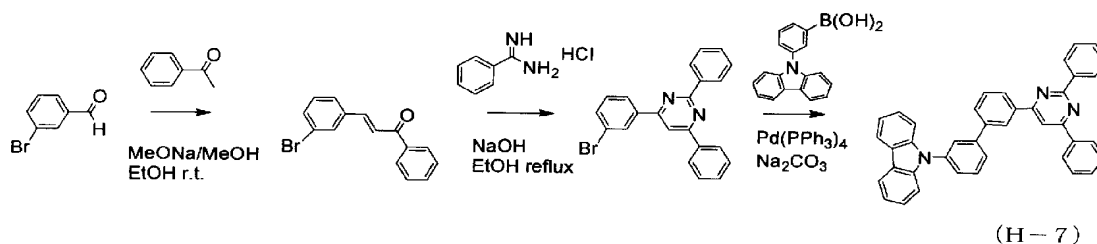
ーカルバゾリル)ビフェニルボロン酸3.05g(8.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.291g(0.25mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1,2-ジメトキシエタン26ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液12.5ml(3eq)を加え、90℃のオイルバスで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残渣の灰色固体3.97gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、溶媒を留去し化合物(H-6)3.40gを得た。得られた化合物(H-6)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

FD-MS:calcd for  $C_{46}H_{31}N_3=626$ , found  $m/z=626 (M^+, 100)$

[0078] 合成例7(化合物(H-7)の合成)

化合物(H-7)を以下のようにして合成した。

[化34]



[0079] 100ml三つ口フラスコに、合成例5で合成した(中間体e)2.71g(7mmol)、3-(N-カルバゾリル)フェニルボロン酸2.41g(8.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.291g(0.25mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1,2-ジメトキシエタン26ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液12.5ml(3eq)を加え、90℃のオイルバスで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残渣の灰色固体3.41gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、溶媒を留去し化合物(H-7)2.64gを得た。得られた化合物(H-7)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

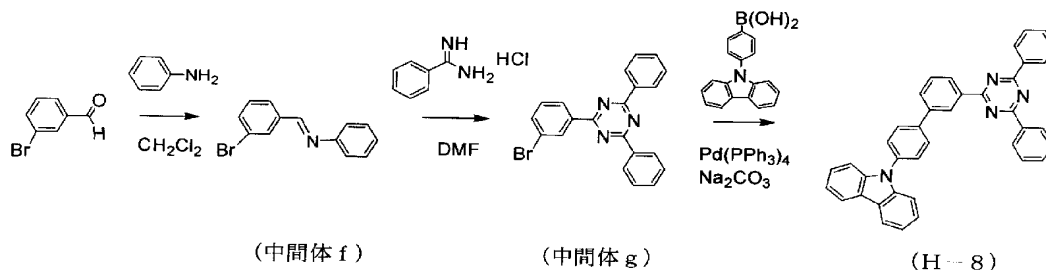


FD-MS:calcd for  $C_{40}H_{27}N_3=545$ , found  $m/z=545$  ( $M^+$ ,100)

[0080] 合成例8(化合物(H-8)の合成)

化合物(H-8)を以下のようにして合成した。

[化35]



[0081] 300ml三つ口フラスコに、3-ブロモベンズアルデヒド18.5g(100mmol)とアニリン9.31g(100mmol)とを入れ、アルゴン置換を行った。次いで、塩化メチレン200mlと1規定のナトリウムメトキシド/メタノール溶液10mlを添加し、室温で5時間撹拌した。次いで、ベンズアミジン・塩酸塩9.40g(60mmol)、水酸化ナトリウム8.00g(200mmol)を添加して、70℃のオイルバスにて昇温し5時間反応した。反応終了後、析出物をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン)で精製し、(中間体f)12.8gを得た(収率33.0%)

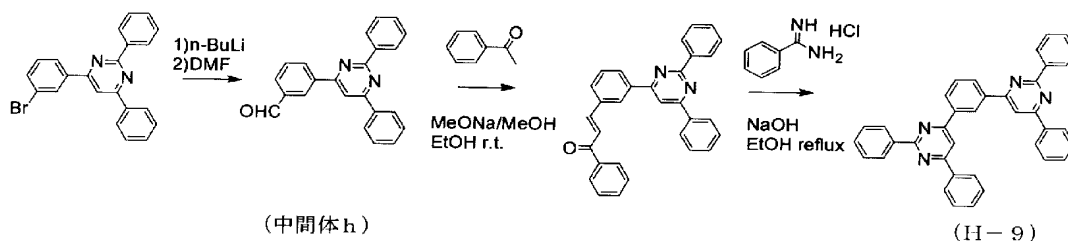
100ml三つ口フラスコに、(中間体g)2.72g(7mmol)、4-(N-カルバゾリル)フェニル硼酸2.41g(8.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.291g(0.25mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1,2-ジメトキシエタン26ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液12.5ml(3eq)を加え、90℃のオイルバスで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残査の灰色固体3.88gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、溶媒を留去し化合物(H-8)3.26gを得た。得られた化合物(H-8)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

FD-MS:calcd for  $C_{39}H_{26}N_4=551$ , found  $m/z=551$  ( $M^+$ ,100)

[0082] 合成例9(化合物(H-9)の合成)

化合物(H-9)を以下のようにして合成した。

[化36]



[0083] 合成例5と同様に合成した(中間体e) 38.7g(100mmol)を、1000ml三つ口フラスコ中で、エーテル300mlに溶解し、アルゴン雰囲気下 $-16^{\circ}\text{C}$ 〜 $-42^{\circ}\text{C}$ でノルマルブチルリチウムヘキサン溶液(1.6M) 75ml(120mmol)を加え、 $-42^{\circ}\text{C}$ から $0^{\circ}\text{C}$ で1時間攪拌した。次に反応溶液を $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、ジメチルホルムアミド22g(300mmol)を滴下し、 $-70^{\circ}\text{C}$ で1時間攪拌した後、室温まで昇温して6時間攪拌した。さらに反応溶液に5%塩酸200mlを滴下した後、室温で45分間攪拌した。反応溶液を二層分離した後、有機層を3%塩酸、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を5分の1程度まで減圧留去後、析出した結晶を濾過し、トルエン-ノルマルヘキサン混合溶媒、ノルマルヘキサンで順次洗浄し、(中間体h) 23.5g(収率70%)を得た。

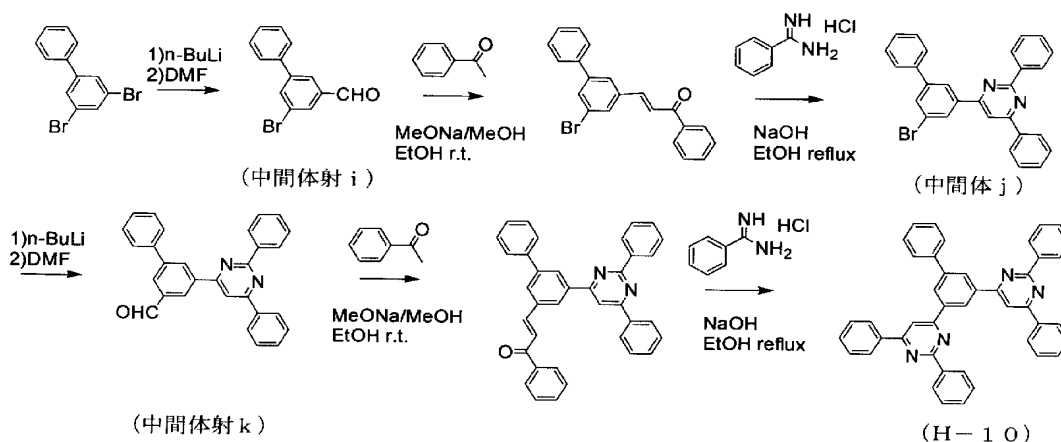
300ml三つ口フラスコに、(中間体h) 11.8g(35mmol)とアセトフェノン4.20g(35mmol)とを入れ、アルゴン置換を行った。次いで、エタノール80mlと1規定のナトリウムメトキシド/メタノール溶液3.5mlを添加し、室温で5時間攪拌した。その後、 $70^{\circ}\text{C}$ のオイルバスにて昇温しエタノールを還流させながらさらに4時間反応した。次いで、ベンズアミジン・塩酸塩3.28g(21mmol)、水酸化ナトリウム2.80g(70mmol)を添加して、 $70^{\circ}\text{C}$ のオイルバスにて昇温し5時間反応した。反応終了後、析出物をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン)で精製し、化合物(H-9) 4.71gを得た。得られた化合物(H-9)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

FD-MS: calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_4$  = 539, found  $m/z$  = 551 ( $\text{M}^+$ , 100)

[0084] 合成例10(化合物(H-10)の合成)

化合物(H-10)を以下のようにして合成した。

[化37]



[0085] 1-フェニル-3, 5-ジブロモベンゼン31. 2g(100mmol)を、1000ml三つ口フラスコ中で、エーテル300mlに溶解し、アルゴン雰囲気下-16~-42℃でノルマルブチルリチウムヘキサン溶液(1. 6M) 75ml( 120mmol) を加え、-42℃から0℃で1時間攪拌した。次に反応溶液を-70℃まで冷却し、ジメチルホルムアミド22g(300mmol)を滴下し、-70℃で1時間攪拌した後、室温まで昇温して6時間攪拌した。さらに反応溶液に5%塩酸200mlを滴下した後、室温で45分間攪拌した。反応溶液を二層分離した後、有機層を3%塩酸、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を5分の1程度まで減圧留去後、析出した結晶を濾過し、トルエン-ノルマルヘキサン混合溶媒、ノルマルヘキサンで順次洗浄し、(中間体h) 19. 6g(収率75%)を得た。

300ml三つ口フラスコに、(中間体i) 18. 3g (70mmol)とアセトフェノン8. 4g (70 mmol)とを入れ、アルゴン置換を行った。次いで、エタノール80mlと1規定のナトリウムメキシド/メタノール溶液7. 0mlを添加し、室温で5時間攪拌した。その後、70℃のオイルバスにて昇温しエタノールを還流させながらさらに4時間反応した。次いで、ベンズアミジン・塩酸塩6. 56g (42mmol)、水酸化ナトリウム5. 60g (140mmol)を添加して、70℃のオイルバスにて昇温し5時間反応した。反応終了後、析出物をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン)で精製し、(中間体j) 13. 9g(収率42. 9%)を得た。

(中間体j) 11.6g (25mmol)を、500ml三つ口フラスコ中で、エーテル100mlに溶解し、アルゴン雰囲気下 $-16^{\circ}\text{C}$ 〜 $-42^{\circ}\text{C}$ でノルマルブチルリチウムヘキサン溶液(1.6M) 19ml (30mmol)を加え、 $-42^{\circ}\text{C}$ から $0^{\circ}\text{C}$ で1時間攪拌した。次に反応溶液を $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、ジメチルホルムアミド7.3g (100mmol)を滴下し、 $-70^{\circ}\text{C}$ で1時間攪拌した後、室温まで昇温して6時間攪拌した。さらに反応溶液に5%塩酸200mlを滴下した後、室温で45分間攪拌した。反応溶液を二層分離した後、有機層を3%塩酸、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を5分の1程度まで減圧留去後、析出した結晶を濾過し、トルエン-ノルマルヘキサン混合溶媒、ノルマルヘキサンで順次洗浄し、(中間体k) 8.0g (収率78%)を得た。

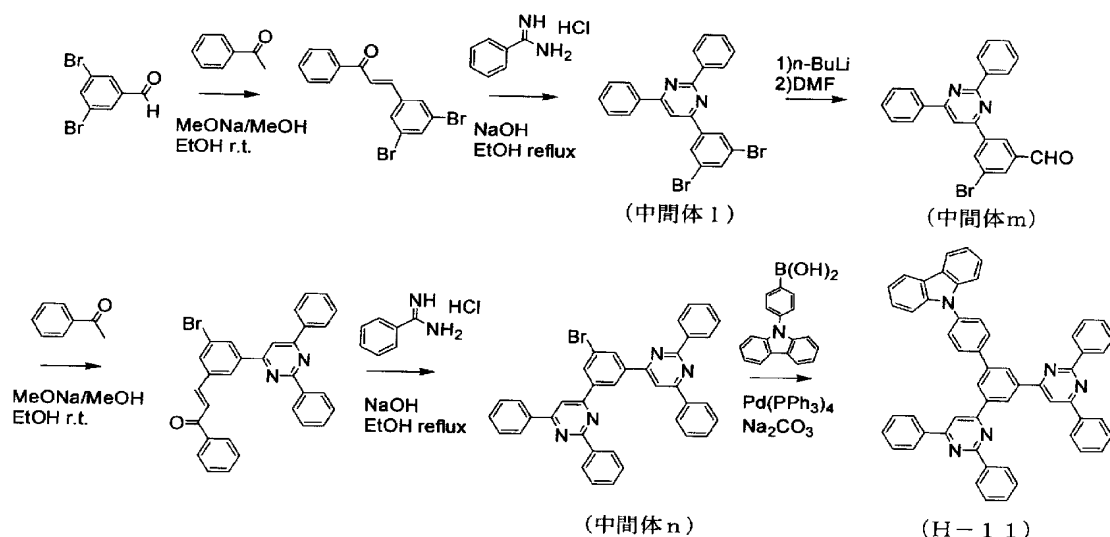
300ml三つ口フラスコに、(中間体k) 8.0g (19.4mmol)とアセトフェノン2.33g (19.4mmol)とを入れ、アルゴン置換を行った。次いで、エタノール30mlと1規定のナトリウムメキシド/メタノール溶液2.0mlを添加し、室温で5時間攪拌した。その後、 $70^{\circ}\text{C}$ のオイルバスにて昇温しエタノールを還流させながらさらに4時間反応した。次いで、ベンズアミジン・塩酸塩1.81g (11.6mmol)、水酸化ナトリウム1.55g (38.8mmol)を添加して、 $70^{\circ}\text{C}$ のオイルバスにて昇温し5時間反応した。反応終了後、析出物をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン)で精製し、化合物(H-10) 4.61gを合成した。得られた化合物(H-10)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

FD-MS: calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4$  = 615, found  $m/z$  = 615 ( $M^+$ , 100)

[0086] 合成例11 (化合物(H-11)の合成)

化合物(H-11)を以下のようにして合成した。

[化38]



[0087] 300ml三つ口フラスコに、(3, 5-ジブロモベンズアルデヒド26. 4g(100mmol)とアセトフェノン12. 0g(10mmol)とを入れ、アルゴン置換を行った。次いで、エタノール100mlと1規定のナトリウムメトキシド/メタノール溶液10. 0mlを添加し、室温で5時間攪拌した。その後、70℃のオイルバスにて昇温しエタノールを還流させながらさらに4時間反応した。次いで、ベンズアミジン・塩酸塩10. 9g(70mmol)、水酸化ナトリウム8. 0g(200mmol)を添加して、70℃のオイルバスにて昇温し5時間反応した。反応終了後、析出物をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン)で精製し、(中間体1)18. 6g(収率40%)を得た。

(中間体1)18. 6g(40mmol)を、1000ml三つ口フラスコ中で、エーテル150mlに溶解し、アルゴン雰囲気下-16~-42℃でノルマルブチルリチウムヘキサン溶液(1. 6M)40ml( 64mmol)を加え、-42℃から0℃で1時間攪拌した。次に反応溶液を-70℃まで冷却し、ジメチルホルムアミド8. 8g(120mmol)を滴下し、-70℃で1時間攪拌した後、室温まで昇温して6時間攪拌した。さらに反応溶液に5%塩酸100mlを滴下した後、室温で45分間攪拌した。反応溶液を二層分離した後、有機層を3%塩酸、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を5分の1程度まで減圧留去後、析出した結晶を濾過し、トルエン-ノルマルヘキサン混合溶媒、ノルマルヘキサンで順次洗浄し、(中間体m)13. 8g(収率83%)を得た。

300ml三つ口フラスコに、(中間体m)12. 5g(30mmol)とアセトフェノン3. 6g(30

mmol)とを入れ、アルゴン置換を行った。次いで、エタノール70mlと1規定のナトリウムメトキシド/メタノール溶液6.5mlを添加し、室温で5時間攪拌した。その後、70℃のオイルバスにて昇温しエタノールを還流させながらさらに4時間反応した。次いで、ベンズアミジン・塩酸塩3.28g(21mmol)、水酸化ナトリウム2.40g(60mmol)を添加して、70℃のオイルバスにて昇温し5時間反応した。反応終了後、析出物をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン)で精製し、(中間体n) 8.03g(収率43.3%)を得た。

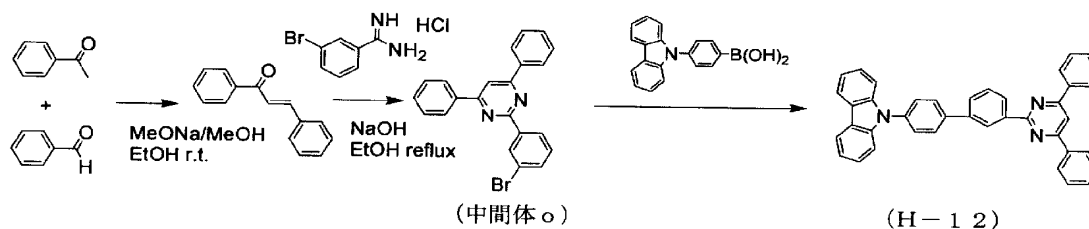
100ml三つ口フラスコに、(中間体n)4.32g(7mmol)、4-(N-カルバゾリル)フェニルボロン酸2.41g(8.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.291g(0.25mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1,2-ジメトキシエタン26ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液12.5ml(3eq)を加え、90℃のオイルバスで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残査の灰色固体4.53gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、溶媒を留去し化合物(H-11)3.62gを得た。得られた化合物(H-11)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

FD-MS:calcd for  $C_{56}H_{37}N_5$ =780, found  $m/z=780$  ( $M^+$ ,100)

[0088] 合成例12(化合物(H-12)の合成)

化合物(H-12)を以下のようにして合成した。

[化39]



[0089] 300ml三つ口フラスコに、ベンズアルデヒド10.6g(100mmol)とアセトフェノン12.0g(10mmol)とを入れ、アルゴン置換を行った。次いで、エタノール100mlと1規定のナトリウムメトキシド/メタノール溶液10.0mlを添加し、室温で5時間攪拌した。

その後、70℃のオイルバスにて昇温しエタノールを還流させながらさらに4時間反応した。次いで、3-ブロモベンズアミジン・塩酸塩16.5g(70mmol)、水酸化ナトリウム8.0g(200mmol)を添加して、70℃のオイルバスにて昇温し5時間反応した。反応終了後、析出物をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン)で精製し、(中間体o)13.6g(収率35%)を得た。

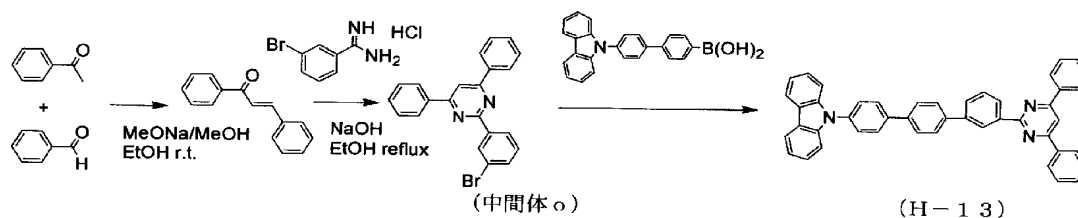
100ml三つ口フラスコに、(中間体o) 2. 71g (7mmol)、4-(N-カルバズリル)フェニル硼酸 2. 41g (8. 4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン) パラジウム(0) 0. 291g (0. 25mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1, 2-ジメトキシエタン26ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液12. 5ml(3eq)を加え、90℃のオイルバスで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残査の灰色固体4. 33gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、溶媒を留去し化合物(H-12) 3. 52gを得た。得られた化合物(H-12)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

FD-MS: calcd for  $C_{40}H_{27}N_3=549.66$ , found  $m/z=549 (M^+, 100)$

[0090] 合成例13(化合物(H-13)の合成)

化合物(H-13)を以下のようにして合成した。

[化40]



[0091] 合成例12と同様にして、中間体oを合成した。次いで、100ml三つ口フラスコに、(中間体o) 2.71g(7mmol)、4-カルバゾール-9-イル-ビフェニル-4-ボロン酸3.05g(8.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.291g(0.25mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1,2-ジメトキシエタン26ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液12.5ml(3eq)を加え、90℃のオイルバスで9

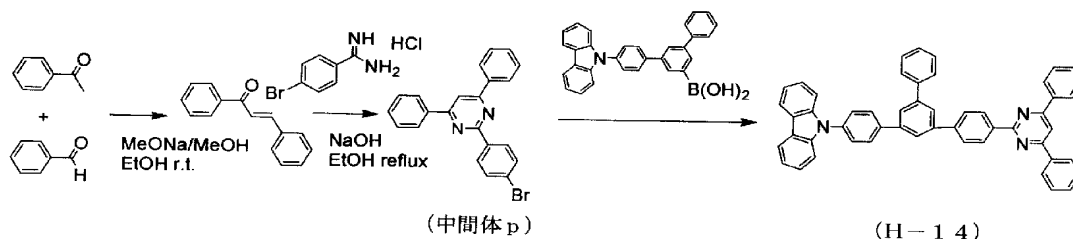
時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残査の灰色固体4.01gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、溶媒を留去し化合物(H-13)3.32gを得た。得られた化合物(H-13)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

FD-MS: calcd for  $C_{46}H_{31}N_3$  = 625.76, found  $m/z$  = 626 ( $M^+$ , 100)

[0092] 合成例14 (化合物(H-14)の合成)

化合物(H-14)を以下のようにして合成した。

[化41]



[0093] 300ml三つ口フラスコに、ベンズアルデヒド10.6g(100mmol)とアセトフェノン12.0g(100mmol)とを入れ、アルゴン置換を行った。次いで、エタノール100mlと1規定のナトリウムメキシド/メタノール溶液10.0mlを添加し、室温で5時間攪拌した。その後、70℃のオイルバスにて昇温しエタノールを還流させながらさらに4時間反応した。次いで、4-ブロモベンズアミジン・塩酸塩16.5g(70mmol)、水酸化ナトリウム8.0g(200mmol)を添加して、70℃のオイルバスにて昇温し5時間反応した。反応終了後、析出物をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン)で精製し、(中間体p)14.0g(収率36%)を得た。

100ml三つ口フラスコに、(中間体p)2.71g(7mmol)、4-カルバゾール-9-イル-ビフェニル-3-フェニル-3-ボロン酸3.69g(8.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.291g(0.25mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1,2-ジメトキシエタン26ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液12.5ml(3eq)を加え、90℃のオイルバスで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫



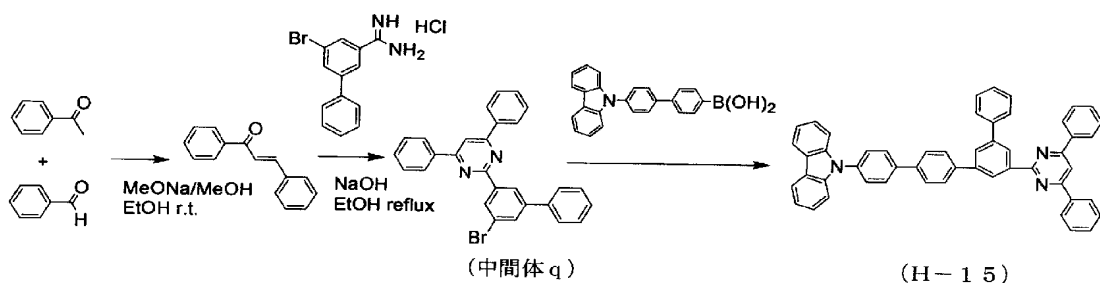
酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。残査の灰色固体4.57gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、溶媒を留去し化合物(H-14)3.99gを得た。得られた化合物(H-14)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

FD-MS:calcd for  $C_{52}H_{35}N_3=701.85$ , found  $m/z=702 (M^+, 100)$

[0094] 合成例15(化合物(H-15)の合成)

化合物(H-15)を以下のようにして合成した。

[化42]



[0095] 300ml三つ口フラスコに、ベンズアルデヒド10.6g(100mmol)とアセトフェノン12.0g(100mmol)とを入れ、アルゴン置換を行った。次いで、エタノール100mlと1規定のナトリウムメキシド/メタノール溶液10.0mlを添加し、室温で5時間攪拌した。その後、70℃のオイルバスにて昇温しエタノールを還流させながらさらに4時間反応した。次いで、3-フェニルー3-ブロモベンズアミジン・塩酸塩21.8g(70mmol)、水酸化ナトリウム8.0g(200mmol)を添加して、70℃のオイルバスにて昇温し5時間反応した。反応終了後、析出物をろ別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:塩化メチレン)で精製し、(中間体q)14.0g(収率36%)を得た。

100ml三つ口フラスコに、(中間体q)2.18g(7mmol)、4-カルバゾール-9-イル-ビフェニルー4-ボロン酸3.05g(8.4mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.291g(0.25mmol, 3%Pd)を入れ容器内をアルゴン置換した。さらに1,2-ジメトキシエタン26ml、及び2M-炭酸ナトリウム水溶液12.5ml(3eq)を加え、90℃のオイルバスで9時間加熱還流した。一晩後、イオン交換水、塩化メチレンを加え、有機層を抽出、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウ

ムで乾燥、溶媒を留去した。残査の灰色固体4.45gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、溶媒を留去し(H-15)3.80gを得た。得られた化合物(H-15)についてFD-MSを測定した結果を以下に示す。

FD-MS:calcd for  $C_{52}H_{35}N_3=701.85$ , found  $m/z=702 (M^+, 100)$

#### [0096] 実施例1

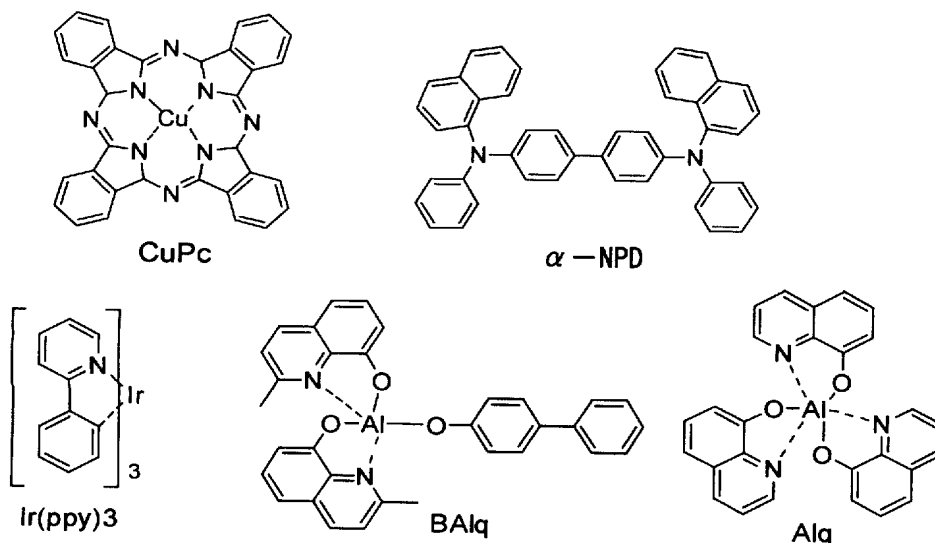
25mm×75mm×0.7mm厚のITO透明電極付きガラス基板をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極が形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚10nmの下記銅フタロシアニン膜(以下「CuPc膜」と略記する。)を成膜した。このCuPc膜は、正孔注入層として機能する。このCuPc膜上に膜厚30nmの下記4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜(以下「 $\alpha$ -NPD膜」と略記する。)を成膜した。この $\alpha$ -NPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、この $\alpha$ -NPD膜上に膜厚30nmの前記化合物(H-1)をホスト材料として蒸着し発光層を成膜した。同時にりん光発光性のIr金属錯体ドーパントとして下記トリス(2-フェニルピリジン)Ir(以下「Ir(ppy)<sub>3</sub>」と略記する。)を添加した。発光層中におけるIr(ppy)<sub>3</sub>の濃度は5重量%とした。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚10nmの下記(1,1'-ビスフェニル)-4-オラート)ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム(以下、「BAIq膜」と略記する。)を成膜した。このBAIq膜は正孔障壁層として機能する。さらにこの膜上に膜厚40nmの下記8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体(以下、「Alq膜」と略記する。)を成膜した。このAlq膜は電子注入層として機能する。この後ハロゲン化アルカリ金属であるLiFを0.2nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150nmの厚さに蒸着した。このAl/LiFは陰極として働く。このようにして有機EL素子を作製した。

得られた素子について、通電試験を行なったところ、電圧5.4V、電流密度0.25 mA/cm<sup>2</sup>にて、発光輝度101cd/m<sup>2</sup>の緑色発光が得られ、色度座標は(0.32, 0.61)、発光効率40.4cd/Aであった。また、この素子を初期輝度5000cd/m

<sup>2</sup>にて定電流駆動させ、発光輝度2500cd/m<sup>2</sup>まで半減する時間は624時間であった。これらの結果を表1に示す。

さらに、耐熱試験として、105℃環境条件において、通電試験を実施したところ、通電後500時間経過した後でも、十分な発光輝度を有する緑色発光が得られることを確認した。

[0097] [化43]



[0098] 実施例2～11

実施例1において、発光層のホスト材料として、化合物(H-1)の代わりに、表1に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、通電試験を行った。それらの結果を表1に示す。

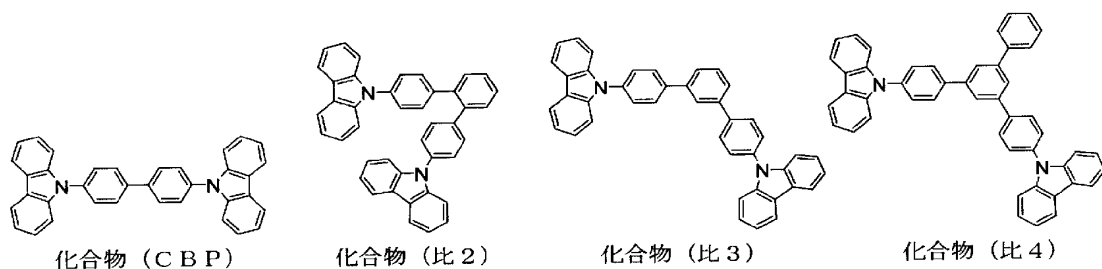
また、実施例2～11で得られた素子について、耐熱試験として、105℃環境条件において、通電試験を実施したところ、通電後500時間経過した後でも、十分な発光輝度を有する緑色発光が得られることを確認した。

[0099] 比較例1～4

実施例1において、発光層のホスト材料として、化合物(H-1)の代わりに、表1に記載の下記化合物を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、通電試験を行った。それらの結果を表1に示す。

また、比較例1〜4で得られた素子について、耐熱試験として、105℃環境条件において、通電試験を実施したところ、通電後500時間経過した時点で、発光輝度が著しく低下していることを確認した。

[化44]



[0100] [表1]

表 1

	発光層 の ホスト材料	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光 効率 (cd/A)	色度座標 (x,y)	輝度半減寿命 (時間) 初期輝度 5000(cd/m <sup>2</sup> )
実施例1	H-1	5.4	0.25	101	40.4	(0.32,0.61)	624
実施例2	H-2	5.5	0.26	104	40.0	(0.32,0.61)	848
実施例3	H-3	5.4	0.25	102	40.8	(0.32,0.61)	795
実施例4	H-4	5.6	0.24	99	41.3	(0.32,0.61)	899
実施例5	H-5	5.5	0.26	104	40.0	(0.32,0.61)	686
実施例6	H-6	5.6	0.24	101	42.1	(0.32,0.61)	780
実施例7	H-7	5.6	0.24	99	41.3	(0.32,0.61)	897
実施例8	H-8	5.5	0.26	104	40.0	(0.32,0.61)	702
実施例9	H-9	5.4	0.25	103	41.2	(0.32,0.61)	789
実施例10	H-10	5.6	0.23	102	44.3	(0.32,0.61)	803
実施例11	H-11	5.4	0.25	104	41.6	(0.32,0.61)	784
比較例1	CBP	5.5	0.32	101	31.6	(0.32,0.61)	403
比較例2	比2	5.4	0.32	104	32.5	(0.32,0.61)	358
比較例3	比3	5.5	0.31	98	31.6	(0.32,0.61)	427
比較例4	比4	5.5	0.30	102	34.0	(0.33,0.61)	426

表1に示したように、実施例1〜11の有機EL素子は、高発光効率で寿命が長く、かつ耐熱性が高い緑色発光を示した。

[0101] 実施例12

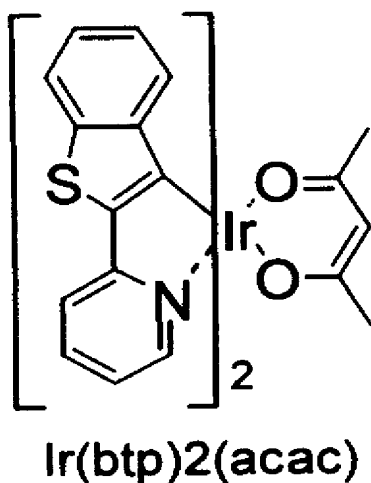
実施例1において、発光層のりん光発光性のIr金属錯体ドーパントとしてIr(ppy)<sub>3</sub>の代わりに、下記ビス(2-ベンゾチエニルピリジン)アセチルアセトナートイリジウム(

以下「Ir(btp)<sub>2</sub>(acac)」と略記する。)を添加した以外は、同様にして有機EL素子を作製した。

得られた素子について、通電試験を行なったところ、電圧7.3V、電流密度1.2mA/cm<sup>2</sup>にて、発光輝度101cd/m<sup>2</sup>の赤色発光が得られ、色度座標は(0.66, 0.32)、発光効率8.4cd/Aであった。また、この素子を初期輝度500cd/m<sup>2</sup>にて定電流駆動させ、発光輝度250cd/m<sup>2</sup>まで半減する時間は1731時間であった。これらの結果を表2に示す。

さらに、耐熱試験として、105℃環境条件において、通電試験を実施したところ、通電後500時間経過した後でも、十分な発光輝度を有する赤色発光が得られることを確認した。

[0102] [化45]



[0103] 実施例13～14

実施例12において、発光層のホスト材料として、化合物(H-1)の代わりに、表2に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、通電試験を行った。それらの結果を表2に示す。

また、実施例13～14で得られた素子について、耐熱試験として、105℃環境条件において、通電試験を実施したところ、通電後500時間経過した後でも、十分な発光輝度を有する赤色発光が得られることを確認した。

## [0104] 比較例5〜7

実施例12において、発光層のホスト材料として、化合物(H-1)の代わりに、表2に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、通電試験を行った。それらの結果を表2に示す。

また、比較例5〜7で得られた素子について、耐熱試験として、105℃環境条件において、通電試験を実施したところ、通電試験を実施したところ、通電後500時間経過した時点で、発光輝度が著しく低下していることを確認した。

## [0105] [表2]

表 2

	発光層の ホスト材料	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光 効率 (cd/A)	色度座標 (x,y)	輝度半減 寿命(時間) 初期輝度 500(cd/m <sup>2</sup> )
実施例12	H-1	7.3	1.2	101	8.4	(0.66,0.32)	1731
実施例13	H-6	7.3	1.3	102	7.8	(0.66,0.33)	1689
実施例14	H-7	7.3	1.3	101	7.8	(0.66,0.32)	1713
比較例5	CBP	7.2	4.3	98	2.3	(0.65,0.33)	451
比較例6	比3	7.2	3.4	103	3.0	(0.66,0.32)	769
比較例7	比4	7.3	3.1	100	3.2	(0.66,0.32)	842

表2に示したように、実施例12〜14の有機EL素子は、高発光効率で寿命が長く、かつ耐熱性が高い赤色発光を示した。

## [0106] 実施例15〜18

実施例1において、発光層のりん光発光性のIr金属錯体ドーパントとしてIr(ppy)<sub>3</sub>の代わりに、トリス(2-フェニルイソキノリン)イリジウム(以下「Ir(piq)<sub>3</sub>」)と略記する。)を用い、発光層のホスト材料として、化合物(H-1)の代わりに、表3に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、通電試験を行った。また、この素子を初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>にて定電流駆動させ、発光輝度500cd/m<sup>2</sup>まで半減する時間を測定した。これらの結果を表3に示す。

## 実施例19〜22

実施例15〜18において、発光層のりん光発光性のIr金属錯体ドーパントとしてIr(piq)<sub>3</sub>の代わりに、ビス(2-フェニルイソキノリン)イリジウムアセチルアセトナート(Ir(piq)<sub>2</sub>(acac))を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製し、通電試験を行った。

また、この素子を初期輝度 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ にて定電流駆動させ、発光輝度 $500\text{cd}/\text{m}^2$ まで半減する時間を測定した。これらの結果を表3に示す。

[0107] [表3]

表 3

	発光層の ホスト材料	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光 効率 (cd/A)	色度座標 (x,y)	輝度半減寿命 (時間) 初期輝度 1000(cd/m <sup>2</sup> )
実施例15	H-11	5.5	1.3	105.0	8.1	(0.67,0.33)	20400
実施例16	H-12	5.8	1.2	103.2	8.6	(0.67,0.33)	18500
実施例17	H-13	5.4	1.2	103.4	8.6	(0.66,0.33)	19200
実施例18	H-14	5.6	1.2	100.5	8.4	(0.67,0.32)	17300
実施例19	H-11	5.6	1.3	103.0	7.9	(0.68,0.32)	21800
実施例20	H-12	6.1	1.6	102.0	6.4	(0.68,0.32)	18700
実施例21	H-13	5.3	1.2	98.0	8.19	(0.68,0.32)	18100
実施例22	H-14	5.7	1.3	103.0	7.9	(0.67,0.33)	19100

### 産業上の利用可能性

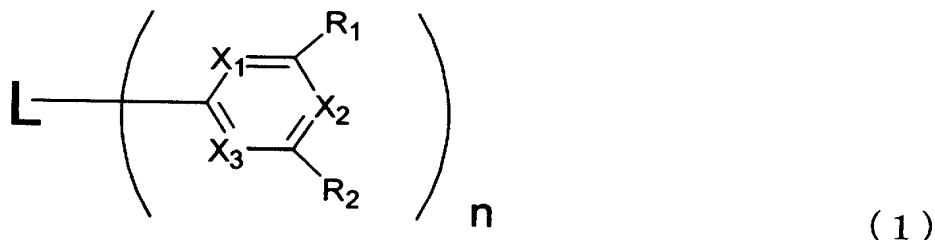
[0108] 以上詳細に説明したように、本発明の有機EL素子用材料を用いた有機EL素子は、発光効率及び耐熱性が高く、寿命が長いため、極めて実用的である。

このため、フルカラーディスプレイ、情報表示機器、車載表示機器、照明器具として極めて実用的かつ有用である。

## 請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)で表される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

[化1]



[式中、Lは、少なくとも1つのメタ結合を有する連結基である。

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキル基、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルコキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーロキシ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキル基、置換基を有しても良い炭素数2～50のアルケニル基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキルアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキルアミノ基、置換基を有していてもよい核炭素数6～50のアリール基又はシアノ基である。

$\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ 、 $\text{X}_3$ は、それぞれ独立に、 $=\text{CR}-$ 又は $=\text{N}-$ であり、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ 、 $\text{X}_3$ の少なくとも1つは $=\text{N}-$ である(Rは、置換基を有していてもよい核炭素数6～50のアリール基、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキル基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルコキシ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキル基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーロキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールチオ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシル基である。)]

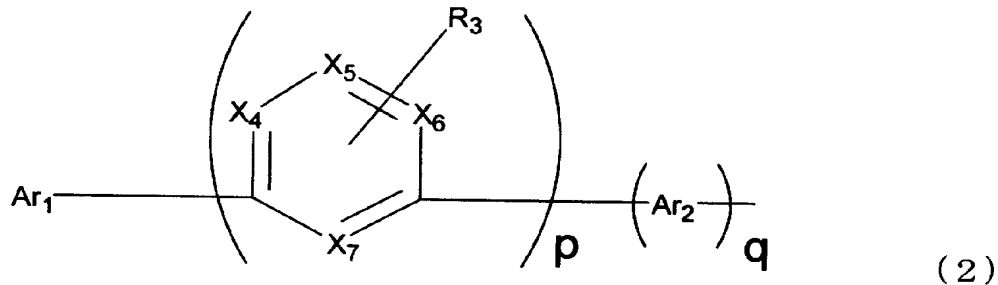
nは1～5の整数である。]

- [2] 前記一般式(1)において、Lが下記一般式(2)で表される請求項1に記載の有機エ



レクトルミネッセンス素子用材料。

[化2]



[式中、 $X_4 \sim X_7$  は、それぞれ独立に、 $=CR-$ 又は $=N-$ である(Rは前記と同じ基を表す。)]

$R_3$  は、水素原子、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキル基、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルコキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールオキシ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキル基、置換基を有しても良い炭素数2～50のアルケニル基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキルアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキルアミノ基、置換基を有していてもよい核炭素数6～50のアリール基又はシアノ基である。 $R_3$  は複数であってもよい。

$Ar_1$  は、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールオキシ基もしくはアリーレンオキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールアミノ基もしくはアリーレンアミノ基又は置換基を有していてもよい核炭素数6～50のアリール基もしくはアリーレン基である。

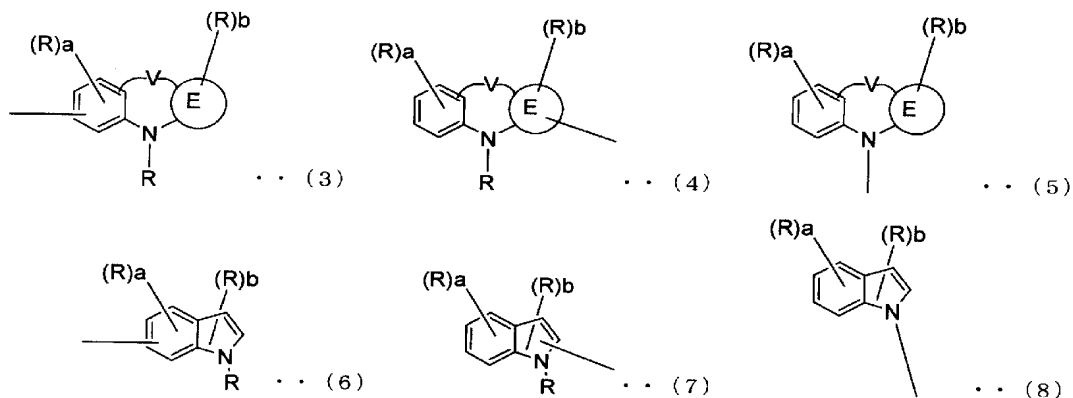
$Ar_2$  は、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーレンオキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーレンアミノ基又は置換基を有していてもよい核炭素数6～50のアリーレン基である。

。

pは1～20の整数、qは1～20の整数である。)]

- [3] 前記Ar<sub>1</sub>が、下記一般式(3)～(8)のいずれかで表される置換基を有する請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

[化3]



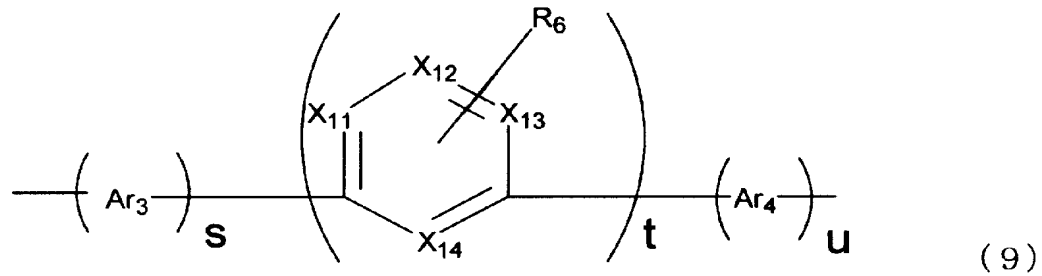
[式中、Rは前記と同じ基を表し、Rが複数の場合、互いに結合して環構造を形成していてもよい。a及びbは、それぞれ0～4の整数である。]

Vは、単結合、 $-\text{CR}_0\text{R}_0'$ 、 $-\text{SiR}_0\text{R}_0'$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{NR}_0$  ( $\text{R}_0$ 及び $\text{R}_0'$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良い核炭素数6～50のアリール基、置換基を有しても良い核原子数5～50複素環基又は置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキル基である。)である。

Eは、記号Eを囲む円が示す環状構造を示しており、置換基を有しても良い核炭素数3～20で炭素原子が窒素原子で置き換わってもよいシクロアルカン残基、置換基を有しても良い核炭素数4～50の芳香族炭化水素残基又は置換基を有しても良い核原子数4～50の複素環残基である。]

- [4] 前記一般式(1)において、Lが下記一般式(9)で表される請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

[化4]



[式中、 $X_{11}$ 、 $X_{14}$  は、それぞれ独立に、 $=CR-$ 又は $=N-$ である( $R$ は前記と同じ基を表す。)]

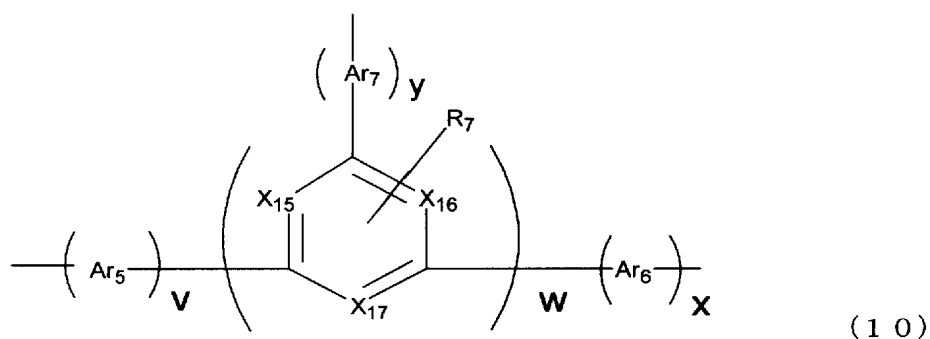
$R_6$  は、水素原子、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキル基、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルコキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールオキシ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキル基、置換基を有しても良い炭素数2～50のアルケニル基、置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキルアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数7～50のアラルキルアミノ基、置換基を有していてもよい核炭素数6～50のアリール基又はシアノ基である。 $R_6$  は複数であってもよい。

$Ar_3$  及び $Ar_4$  は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い核原子数5～50の複素環基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーレンオキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5～50のアリーレンアミノ基又は置換基を有していてもよい核炭素数6～50のアリーレン基である。

$s$ は0～20の整数、 $t$ は1～20の整数、 $u$ は0～20の整数である。]

- [5] 前記一般式(1)において、 $L$ が下記一般式(10)で表される請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

[化5]



[式中、 $X_{15}$ — $X_{17}$  は、それぞれ独立に、 $=CR-$ 又は $=N-$ である( $R$ は前記と同じ基を表す。)]

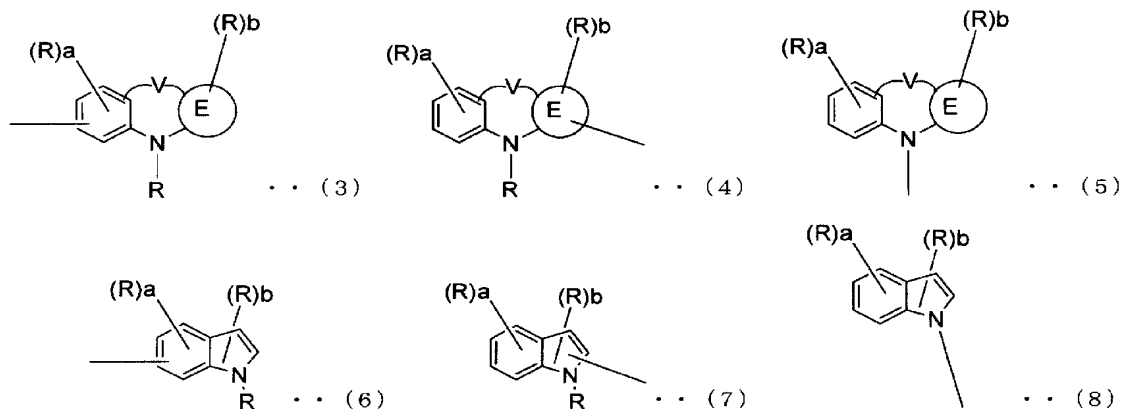
$R_7$  は、水素原子、置換基を有しても良い炭素数1〜50のアルキル基、置換基を有しても良い核原子数5〜50の複素環基、置換基を有しても良い炭素数1〜50のアルコキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5〜50のアリールオキシ基、置換基を有しても良い核炭素数7〜50のアラルキル基、置換基を有しても良い炭素数2〜50のアルケニル基、置換基を有しても良い炭素数1〜50のアルキルアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数5〜50のアリールアミノ基、置換基を有しても良い核炭素数7〜50のアラルキルアミノ基、置換基を有していてもよい核炭素数6〜50のアリール基又はシアノ基である。 $R_7$  は複数であってもよい。

$Ar_5$ — $Ar_7$  は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い核原子数5〜50の複素環基、置換基を有しても良い核炭素数5〜50のアリーレンオキシ基、置換基を有しても良い核炭素数5〜50のアリーレンアミノ基又は置換基を有していてもよい核炭素数6〜50のアリーレン基である。

$v$ は0〜20の整数、 $w$ は1〜20の整数、 $x$ は0〜20の整数、 $y$ は0〜20の整数である。]

- [6] 下記一般式(3)〜(8)のいずれかで表される置換基を少なくとも1つ有する請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

[化6]



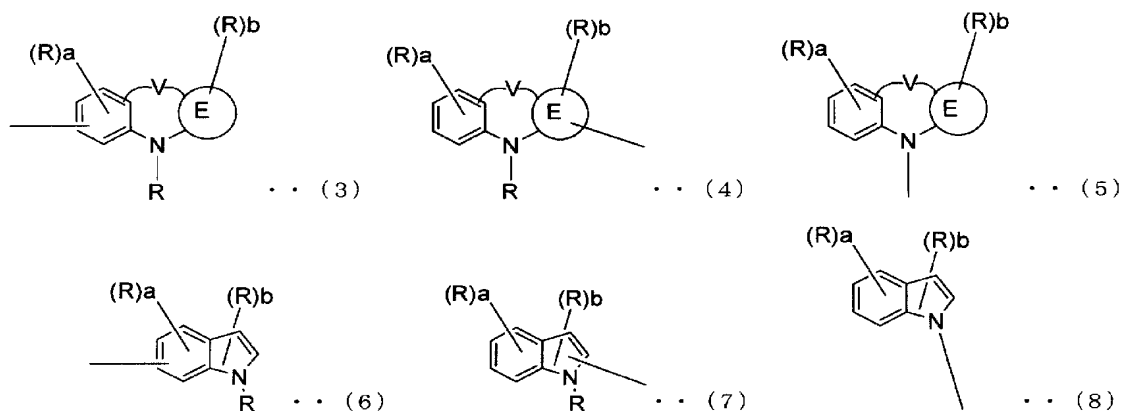
[式中、Rは前記と同じ基を表し、Rが複数の場合、互いに結合して環構造を形成していてもよい。a及びbは、それぞれ0～4の整数である。

Vは、単結合、 $-\text{CR}_0\text{R}_0'$ 、 $-\text{SiR}_0\text{R}_0'$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{NR}_0$  ( $\text{R}_0$  及び  $\text{R}_0'$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良い核炭素数6～50のアリール基、置換基を有しても良い核原子数5～50複素環基又は置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキル基である。)である。

Eは、記号Eを囲む円が示す環状構造を示しており、置換基を有しても良い核炭素数3～20で炭素原子が窒素原子で置き換わってもよいシクロアルカン残基、置換基を有しても良い核炭素数4～50の芳香族炭化水素残基又は置換基を有しても良い核原子数4～50の複素環残基である。]

[7] 下記一般式(3)～(8)のいずれかで表される置換基を少なくとも1つ有する請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

[化7]



[式中、Rは前記と同じ基を表し、Rが複数の場合、互いに結合して環構造を形成していてもよい。a及びbは、それぞれ0～4の整数である。

Vは、単結合、 $-\text{CR}_0\text{R}_0'-$ 、 $-\text{SiR}_0\text{R}_0'-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{NR}_0$  ( $\text{R}_0$ 及び $\text{R}_0'$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有しても良い核炭素数6～50のアリール基、置換基を有しても良い核原子数5～50複素環基又は置換基を有しても良い炭素数1～50のアルキル基である。)である。

Eは、記号Eを囲む円が示す環状構造を示しており、置換基を有しても良い核炭素数3～20で炭素原子が窒素原子で置き換わってもよいシクロアルカン残基、置換基を有しても良い核炭素数4～50の芳香族炭化水素残基又は置換基を有しても良い核原子数4～50の複素環残基である。]

- [8] 有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に含まれるホスト材料である請求項1～7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。
- [9] 陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が請求項1～7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [10] 前記発光層がホスト材料とりん光性の発光材料とを含有し、該ホスト材料が請求項1～7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [11] 陰極と有機薄膜層との界面領域に還元性ドーパントが添加されている請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003783

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K11/06, C07D239/26, 401/14, 403/10, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K11/06, C07D239/26, 401/14, 403/10, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-22334 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 22 January, 2004 (22.01.04), Par. Nos. [0049] to [0060], [0099] to [0118] (Family: none)	1, 8-11
X	JP 2003-22893 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 24 January, 2003 (24.01.03), Par. Nos. [0063] to [0072], [0097] to [0098] (Family: none)	1, 9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June, 2005 (16.06.05)

Date of mailing of the international search report

09 August, 2005 (09.08.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003783

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: 2-7  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
As all of R<sub>3</sub> of Chem. Form. 2 of claims 2-3, R<sub>6</sub> of Chem. Form. 4 of claims 4 and 6 and R<sub>7</sub> of Chem. Form. 5 of claims 5 and 7 have a constitution of infeasible bonding, the inventions of claims 2-7 are unclear and the prescribed requirements are not satisfied to such an (continued to extra sheet)
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003783

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet (2)

extent that no meaningful international search can be carried out.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K11/06, C07D239/26, 401/14, 403/10, H05B33/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K11/06, C07D239/26, 401/14, 403/10, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-22334 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.01.22, 段落番号0049-0060、0099-0118 ファミリーなし	1, 8-11
X	JP 2003-22893 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.01.24, 段落番号0063-0072、0097-0098、ファミリーなし	1, 9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.06.2005

国際調査報告の発送日

09.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

竹村 真一郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

2V

3494

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☒ 請求の範囲 2-7 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、  
請求の範囲2-3の[化2]のR<sub>3</sub>、請求の範囲4、6の[化4]R<sub>6</sub>、請求の範囲5、7の[化5]R<sub>7</sub>は、いずれも結合不可能な構成であるため、請求の範囲2-7に係る発明が不明確であり、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない。
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。